DAS PLATIN

ALS

SAUERSTOFFÜBERTRÄGER BEI DER ELEMENTARANALYSE

DER

KOHLENSTOFFVERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG

DER

DOCTORWÜRDE IN DER NATURWISSENSCHAFT

DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FACULTÄT DER
UNIVERSITÄT TÜBINGEN.

VORGELEGT VON

FERDINAND KOPFER
AUS MANNHEIM.

TÜBINGEN IM APRIL 1877.

MIT ZWEI LITHOGRAPHIRTEN TAFELN UND HOLZSTICHEN.

WIESBADEN
DRUCK VON CARL RITTER.
1877.

DAS PLATIN

ALS

SAUERSTOFFÜBERTRÄGER BEI DER ELEMENTARANALYSE

DER

KOHLENSTOFFVERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG

DER

DOCTORWÜRDE IN DER NATURWISSENSCHAFT

DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FACULTÄT DER
UNIVERSITÄT TÜBINGEN.

VORGELEGT VON

FERDINAND KOPFER
AUS MANNHEIM.

TÜBINGEN IM APRIL 1877.

MIT ZWEI LITHOGRAPHIRTEN TAFELN UND HOLZSTICHEN.

WIESBADEN
DRUCK VON CARL RITTER.
1877.

Diese Untersuchungen wurden begonnen im Laboratorium des Herrn Prof. H. E. Roscoe zu Manchester. Ein Jahr später nahm ich dieselben wieder auf im Laboratorium zu Giessen und brachte sie im vorigen Semester in Tübingen zum Abschluss. Meinen hochverehrten Lehrern den Herren Prof. Dr. H. E. Roscoe F. R. S., Prof. Schorlemmer F. R. S., Prof. Dr. Will und Prof. Dr. Lothar Meyer sage ich an dieser Stelle nochmals meinen herzlichsten Dank für die überaus freundliche Art und Weise, in welcher sie stets gerne bereit waren mich bei meiner Arbeit zu unterstützen und letztere zu fördern.

F. Kopfer.

Inhalt.

Historische Einleitung.

Seite.

I. Begründung der Elementaranalyse durch Lavoisier 7

Sturz der phlogistischen Hypothese. — Lavoisier's Theorie der Verkalkungs- und Verbrennungserscheinungen. — Princip der Erhaltung der Materie. — Entdeckung des Sauerstoffs. — Qualitative und quantitative Zusammensetzung des Wassers und der Kohlensäure. — Erkenntniss der Elementarbestandtheile der organischen Substanzen. — Quantitative Analyse der Kohle und des Wachses. — Princip der Verbrennungsanalyse. — Analyse des Alkohols, des Oels und des Wachses auf eudiometrischem Wege. — Directe gravimetrische Bestimmung der durch die Verbrennung entstandenen Kohlensäure und des Wassers. — Analyse des Zuckers und der Harze. — Anwendung von Quecksilberoxyd, Braunstein und chlorsaurem Kali als Oxydationsmittel.

II. Weitere Entwickelung der elementaranalytischen Methoden bis zur Gegenwart 16

Saussure's Analyse des Alkohols und Aethers. — Thénard's Analysen der Aethyläther der Salpetersäure und Salzsäure. — Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung der Kohlensäure durch Saussure. — Berthollet's Methode der Elementaranalyse. — Gay Lussac und Thénard's Verfahren. — Vervollkommnung der eudiometrischen Analyse durch Saussure. — Sein Verfahren bei der Verbrennung nicht flüchtiger Substanzen. — Berzelius' Analysen: horizontalliegende Verbrennungsröhre: directe gravimetrische Bestimmung des während der Verbrennung erzeugten Wassers und der Kohlensäure. — Einführung des Kupferoxyds als Oxydationsmittel durch Gay Lussac; Analyse der stickstoffhaltigen Substanzen. — Gemeinschaftliche Arbeiten von Gay Lussac und Liebig; directe gravimetrische Bestimmung des durch die Verbrennung erzeugten Wassers. — Apparate von Prout und Ure. — Liebig's Kaliapparat. — Gasöfen. — Verbrennung im Luft- oder Sauerstoffstrom.

Das Platin als Sauerstoffüberträger bei der Elementar-Analyse der Kohlenstoffverbindungen.

Beweggründe für den Beginn dieser Untersuchung . . . 26

Einleitende Versuche 29

Verbrennungen von Zucker, Aurin und Cymol

Allgemeine Beschreibung der Apparate 33

Sauerstoffentwickelungs-Apparat. — Platin-Asbest als Sauerstoffüberträger. — Verbrennungsröhre. — Asbestpfropfen mit Platin oder Silberblech umwickelt. — Verbindung des Chlorcalciumrohrs mit der Verbrennungsröhre. — Wasch- und Trockenapparat für Sauerstoff und Luft. - Abbildung des vollständig zusammengesetzten Verbrennungs-Apparats. — Neuer Gasofen. — Verschiedene Vorsichtsmaassregeln. — Abwägen der zu analysirenden Substanz. — Absorptionsapparate; Verfahren bei der Wägung derselben.

Seite.

I. Analyse der Kohlenstoffverbindungen, welche höchstens Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten. Praktisches Verfahren.

a) Analyse fester Körper, welche nicht unzersetzt flüchtig sind 40

Beschreibung des Verfahrens. — Verbrennung von Zucker und Styracin.

b) Analyse von Flüssigkeiten und unzersetzt flüchtigen festen Körpern . 42

Längere Verbrennungsröhre. — Naphtalin-, Toluol- und Xylolanalysen.

II. Analyse der Halogenhaltigen Kohlenstoffverbindungen. Praktisches Verfahren 46

Absorption der Halogene in der Verbrennungsröhre durch Silber. — Reduction des gebrauchten Silbers durch Ausglühen im Wasserstoffstrom. — Analyse des Paradichlorbenzol. — Versuch einer directen Chlorbestimmung.

III. Analyse der Kohlenstoffverbindungen, welche Elemente der Stickstoffgruppe enthalten.

1) Allmählige Entwickelung des practischen Verfahrens 49

Analyse des Harnstoffs nach Methode I. — Absorption der Stickstofftetroxyddämpfe in der Verbrennungsröhre durch Bleihyperoxyd. — Einleitende Versuche mit Mennige; Verbrennung des Dinitrobenzol; Absorptionsfähigkeit der Mennige. — Versuche mit Anwendung von Bleihyperoxyd statt Mennige. — Analyse des Dinitrobenzols. — Verbrennung des Dinitrotrichlortoluol. — Gleichförmige Erhitzung des Bleihyperoxyds mittelst eines kleinen Luftbades. — Bleioxydgehalt des Bleihyperoxyds. — Elimination dieser Fehlerquelle. — Analyse des Dinitrobenzol. — Verbrennung des Allylsenföls. — Berücksichtigung der Hygroscopicität des Bleihyperoxyds. — Analyse des Dinitrotrichlortoluol.

2) Praktisches Verfahren bei der Verbrennung der Kohlenstoffverbindungen, welche Elemente der Stickstoffgruppe enthalten 59

Einrichtung der Verbrennungsröhre. — Bereitung des Bleihyperoxyds. — Mehrmalige Benutzung derselben Verbrennungsröhre. — Verbindungsweise der Verbrennungsröhre mit dem Chlorcalciumrohr. — Austrocknen der Verbrennungsröhre. — Sättigen des Bleihyperoxyds mit Kohlensäure.

IV. Analyse der Kohlenstoffverbindungen, welche Elemente der Schwefelgruppe enthalten. Praktisches Verfahren 62

V. Analyse der Kohlenstoffverbindungen, welche Elemente verschiedener Gruppen enthalten 62

Analyse des Allylsenföls und des Dinitrotrichlortoluol.

Vorzüge des neuen Verfahrens vor dem allgemein üblichen 64

Vergleichende Versuche. Grössere Genauigkeit der nach dem neuen Verfahren erhaltenen Resultate. — Ersparniss an Zeit, an Glasröhren und Gas. — Vermeidung des theuren Glaser'schen Ofens.

Ergänzungsversuche und Schlussbetrachtungen 69

Wirksamkeit des Platins. — Quantitative Bestimmung des in dem Platin-Asbest verdichteten Sauerstoffs. — Versuch einer Theorie des Vorgangs bei der Ausführung der Verbrennungsanalyse. — Allgemein gültiges Verfahren.

Historische Einleitung.

I. Die Begründung der Elementaranalyse durch Lavoisier.

Das Ende des vorigen Jahrhunderts brachte neben vielen der wichtigsten thatsächlichen Entdeckungen auf dem Gebiete der Chemie, eine vollständige Umgestaltung der bis dahin in unserer Wissenschaft herrschenden theoretischen Ansichten. Seither hatte man fast nur die qualitative Natur der chemischen Vorgänge zu erforschen gesucht und so war es möglich gewesen, dass eine Theorie, welche alle Verkalkungs- und Verbrennungserscheinungen als die Folge von Zersetzungsprocessen der Stoffe auffasste, viele Jahrzehnte hindurch allgemeine Anerkennung genoss.

Alle verkalkbaren oder brennbaren Substanzen sollten mehr oder weniger Brennstoff oder, wie man es nannte, Phlogiston enthalten. Bei der Verkalkung oder Verbrennung sollte dieses Phlogiston den betreffenden Körper verlassen, eine Substanz verbrennen hiess also dieselbe dephlogistisiren. Man war so zu der Ansicht gelangt, die verbrennlichen Stoffe beständen aus Phlogiston und Säure, die Metalle aus Phlogiston und Metallkalk, weil bei der Verbrennung oder Verkalkung beziehungsweise Säure und Metallkalk zurückbleibe. *) Demnach mussten sich die Metallkalke, wenn man ihnen eine genügende Menge Phlogiston zuführte, wieder in Metalle verwandeln lassen, was in der That geschah, wenn man dieselben mit Kohle, d. h. einem an Phlogiston sehr reichen Körper, erhitzte. Die Kohle zersetzte sich in diesem Falle theilweise, ein Theil ihres Phlogistons wurde in Freiheit gesetzt und vereinigte sich mit dem Metallkalk, um wieder Metall zu bilden. **) Wenn so die phlogistische

*) Vgl. Kopp, Geschichte der Chemie **3**, 150.
**) Ibid., S. 189.

Theorie die qualitativen Erscheinungen auf eine ebenso einfache, wie befriedigende Weise zu interpretiren gestattete, so traf sie andererseits auf die grössten Schwierigkeiten, wenn sie Rücksicht nahm auf die bei chemischen Reactionen in Wechselwirkung tretenden Gewichtsmengen. Die Verbrennung der Kohle, des Schwefels und anderer verbrennlicher Substanzen konnte auch jetzt noch als ein Zersetzungsvorgang aufgefasst werden, da man noch nicht im Stande war die entweichenden Gase vollständig aufzusammeln, genau zu messen und hieraus deren Gewicht zu ermitteln. Anders war es mit der Verbrennung des Phosphors, der Verkalkung der Metalle und der Regeneration derselben durch Erhitzen mit Kohle. Nach der phlogistischen Hypothese musste aus einer bestimmten Gewichtsmenge eines Metallkalks eine grössere Gewichtsmenge Metall erhalten werden, denn man führte dem Metallkalk Phlogiston zu. Umgekehrt musste aus einer bestimmten Menge Metall bei der Verkalkung eine kleinere Menge Metallkalk entstehen, denn man entzog hierbei dem Metall einen seiner Bestandtheile, das Phlogiston. Diese mit den thatsächlichen Beobachtungen in direktem Widerspruche stehenden Schlussfolgerungen waren den Phlogistikern wohl bekannt, allein die phlogistische Lehre stand allgemein in so hohem Ansehen, dass die bei den chemischen Erscheinungen statthabenden quantitativen Verhältnisse anfangs als vollständig unwesentlich betrachtet wurden. Später griffen die Phlogistiker zu den gewagtesten Ergänzungshypothesen, indem sie die erwähnten Beobachtungen dadurch zu erklären suchten, dass sie dem Phlogiston die verschiedensten und unwahrscheinlichsten Eigenschaften beilegten.

Der unsterbliche Lavoisier war berufen diese Theorie zu stürzen. Seine fast ausschliesslich quantitativen Forschungen waren ganz vorzugsweise geeignet helles Licht auf die Natur der Verkalkungs- und Verbrennungserscheinungen zu werfen, die schwachen Punkte der phlogistischen Hypothese auf das Schärfste hervortreten zu lassen und zur Aufstellung einer richtigeren Theorie zu führen. Lavoisier hat zuerst die Wichtigkeit der quantitativen Forschungsmethode für unsere Wissenschaft in ihrer ganzen Tragweite dargethan, seitdem ist der quantitativen Analyse eine entscheidende Stimme bei chemischen Untersuchungen zugestanden.

Nachdem Lavoisier die Irrigkeit der phlogistischen Hypothese erkannt und auf schlagende Weise gezeigt hatte, dass jede Verkalkungs- und Verbrennungserscheinung eine Verbindung von verschiedenen Stoffen

bedeute, *) sprach er seine Ansicht dahin aus, dass die Metalle bei der Verkalkung sich mit einer bestimmten Menge Luft vereinigten und dass das Gewicht des erhaltenen Metallkalks gleich sein müsse der Summe der Gewichte des Metalls und der absorbirten Luft, dass andererseits die Kohle bei der Verbrennung sich mit Luft verbinde und fixe Luft entweichen lasse und dass die Summe der Gewichte der verbrannten Kohle und der damit in Verbindung getretenen Luft gleich sei der Gewichtsmenge der erzeugten Kohlensäure. Lavoisier hat diese seine Ansicht späterhin verallgemeinert, indem er den allgemeinen Grundsatz vertheidigte, dass Materie nie absolut verschwinden könne, **) es ist dies heute das Hauptfundament unserer Wissenschaft, das Princip der Erhaltung des Stoffs.

Bei der Verfechtung seiner modernen Theorien wurde Lavoisier wesentlich unterstützt durch die in jene Zeit fallenden epochemachenden thatsächlichen Entdeckungen auf dem Gebiete der Chemie. Priestley***) hatte 1775 den Sauerstoff dargestellt, Cavendish†) 1781 die Beobachtung gemacht, dass bei der Verbrennung des Wasserstoffs Wasser entstehe und dass, wenn man Wasserstoff und Sauerstoff in den richtigen Mengenverhältnissen mit einander verbrenne, alles Gas verschwinde und nur Wasser gebildet werde. Mit dem ihm eigenen Geschick interpretirte Lavoisier diese Thatsachen auf die glücklichste Weise mit Zugrundelegung seiner antiphlogistischen Theorien. Verkalkung oder Verbrennung hiess nun Verbindung mit Sauerstoff, ††) die Kohlensäure musste aus Kohlenstoff und Sauerstoff bestehen, da sie bei der Verbrennung von Kohle in Luft und beim Erhitzen derselben mit Metallkalken erhalten wurde. †††) Das Wasser war nicht mehr wie bisher allgemein angenommen ein Element, ein einfacher Körper, sondern eine zusammengesetzte Substanz, eine chemische Verbindung, entstanden durch Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff. Lavoisier bestätigte dies durch directe Versuche, indem er zeigte, dass das Wasser in seine Elemente zerfiel, wenn man es in Dampfform durch einen glühenden Flintenlauf streichen liess, wobei der Sauerstoff sich mit dem Eisen verband, während der Wasser-

*) Memoires de l'Academie **1774,** 351.
) Memoires de l'Academie **1781, 396.
***) Kopp, Geschichte der Chemie **3,** 207.
†) Ibid., S. 267.
††) Mem. de l'Academie **1777,** 195.
†††) Mem. de l'Acad. **1775,** 520.

stoff im freien Zustande an der anderen Seite der eisernen Röhre austrat.*)

Die zu jener Zeit mehrfach bestätigte Thatsache, dass bei der Verbrennung vieler vegetabilischer und animalischer Substanzen Wasser und fixe Luft entstehen,**) führte Lavoisier zur richtigen Erkenntniss der elementaren Bestandtheile der organischen Stoffe. Die letzteren mussten wesentlich Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, welche sich bei der Verbrennung mit Sauerstoff vereinigten. Nachdem er selbst die quantitative Zusammensetzung der Kohlensäure mit für seine Zeit ausserordentlicher Genauigkeit ermittelt hatte, stellte er sich die Aufgabe die Mengenverhältnisse zu bestimmen, in welchen sich Kohlenstoff und Wasserstoff zu organischen Verbindungen vereinigten. In seiner classischen Arbeit über die Bildung der Kohlensäure***) benutzte Lavoisier die bei der Verbrennung der Kohle und des Wachses in einem gemessenen Volum Sauerstoff erhaltenen Daten gleichzeitig zur Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung der Kohlensäure und zur Berechnung der Zusammensetzung der Kohle und des Wachses unter der Voraussetzung, dass diese Stoffe nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten.†) Lavoisier hatte in derselben Abhandlung einen Fingerzeig gegeben, wie man mit Hülfe von Metalloxyden die quantitative Zusammensetzung der kohlenstoffhaltigen Substanzen ermitteln könne. Gelegentlich der Darstellung der Kohlensäure durch Erhitzen von schwach calcinirter Kohle mit Mennige hatte er mit Hülfe der erhaltenen Zahlen die in der verbrannten Kohle enthaltenen Mengen Kohlenstoff und Wasserstoff berechnet.

In einer späteren Abhandlung††) spricht er zunächst die noch heute geltenden Grundsätze aller Methoden, welche die quantitative Bestimmung des Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalts der organischen Substanzen bezwecken, mit bewundernswerther Schärfe und Klarheit aus, dass nämlich bei der Verbrennung der organischen Substanzen mit einem Ueberschuss von Sauerstoff nur Kohlensäure und Wasser gebildet werden:

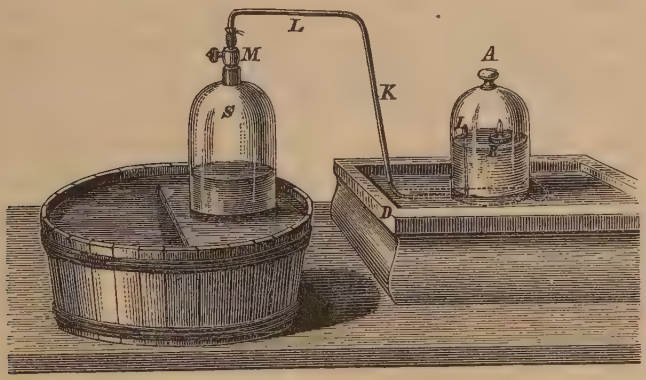
«Mais si l'esprit de vin et les huiles sont composés principalement d'air inflammable et de substance charbonneuse; si d'un autre coté il est démontré que dans une Combustion quelconque, l'air vital ou plutôt

*) Mem. de l'Acad. **1781**, 269 u. 468.
) Kopp, Gesch. d. Chem. **4, 249.
***) Mem. de l'Acad. **1781**, 448.
†) Vgl. Kopp, Gesch. d. Chem. **4**, 251 und 252.
††) Mem. de l'Acad. **1784**, 593.

sa base que j'ai nommé principe oxygine se combine avec la substance qui brûle; enfin si principe oxygine combiné avec l'air inflammable, forme de l'eau, si, combiné avec la substance charbonneuse, il forme de l'air fixe ou acide charbonneux, il est évident que, dans la combustion de l'ésprit de vin et des huiles il doit se former de l'eau et de l'acide charbonneux et que le poids total des matières doit se trouver augmenté de toute la quantité d'air vital qui s'est combiné avec la substance qui a été brûlée. Cette Theorie de la combustion est démontrée en partant des bases que j'ai cherché à établir dans mes précédens Memoires; mais il me restoit à déterminer avec précision les quantités, d'eau et d'acide charbonneux formées pendant la combustion des differentes substances, afin d'en conclure la quantité d'air inflammable et de principe charbonneux qu'elles contiennent: c'est l'objet que je me suis proposé à l'égard de quelques unes, dans les experiences dont je vais rendre compte.»

Sein Verfahren bei der Verbrennung war folgendes. Unter einer vermittelst Quecksilber abgesperrten calibrirten Glasglocke A (Fig 1),

Fig. 1.



welche atmosphärische Luft enthielt, wurde eine gewogene Weingeist- Oel- oder Wachslampe oder ein Wachslicht gebracht und nun durch Vermittelung eines kleinen Stückchens Phosphor, welches am Dochte befestigt war, mit Hülfe eines gekrümmten Eisens, mit dem man durch das Quecksilber in die Glocke fuhr, angezündet. In einer andern tubulirten Glasklocke S befand sich ein gemessenes Volum Sauerstoffgas über Wasser abgesperrt. Diese Glocke konnte durch Oeffnen des Hahns M mit der anderen in Verbindung gebracht werden und hatte den Zweck letzterer bei stockender Verbrennung durch die Röhre L K I Sauerstoff

zuzuführen. Nach Beendigung des Versuchs wurde der Gewichtsverlust der Lampe bestimmt und die entstandene Kohlensäure durch Absorption mit Aetzkali gemessen. Die Summe der Gewichte der verbrannten Substanz und des verzehrten Sauerstoffs, weniger dem aus dem beobachteten Volum berechneten Gewicht der gebildeten Kohlensäure, ergab das Gewicht des während der Verbrennung entstandenen Wassers. Mit Hülfe seiner schon früher ermittelten Zahlen für die quantitative Zusammensetzung des Wassers und der Kohlensäure konnte nun Lavoisier aus den erhaltenen Daten den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der verbrannten Substanz berechnen. Die so erzielten Resultate bezüglich der Zusammensetzung des Wachses und des Oels entsprechen schon ziemlich nahe den aus der Formel dieser Körper abgeleiteten und Lavoisiers Geschicklichkeit im Experimentiren ist umsomehr zu bewundern, wenn man bedenkt, dass ihm jeder einzelne Versuch nur etwa 1 Grm. Oel oder Wachs zu verbrennen gestattete. Berechnet man mit Hülfe von Lavoisiers Daten und mit Zugrundelegung der richtigen Constanten für die specifischen Gewichte der Gase und der Zusammensetzung des Wassers und der Kohlensäure, die Zusammensetzung des Oels und des Wachses, so gelangt man zu Resultaten, welche der Richtigkeit noch näher kommen.*)

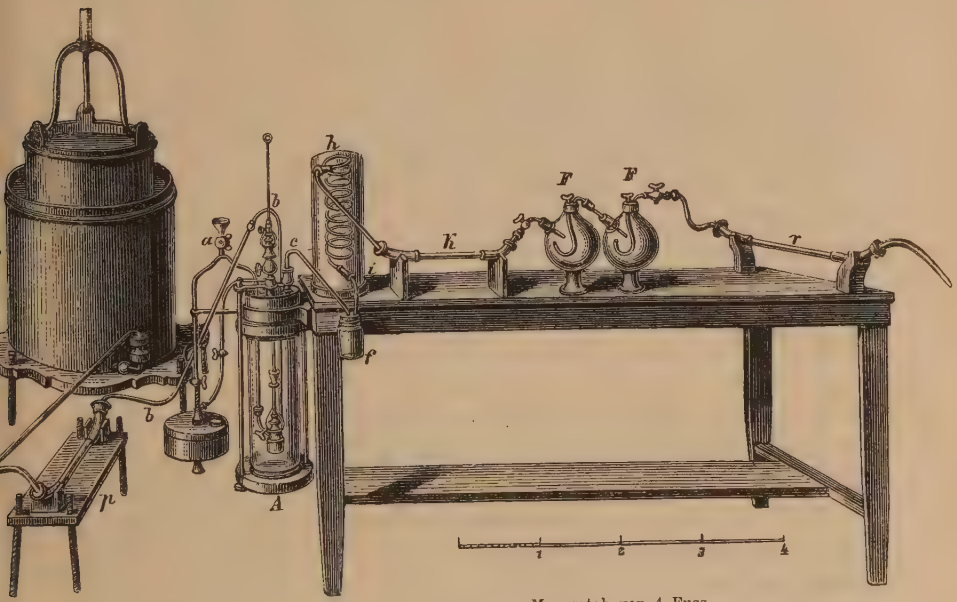
Schon in dieser Abhandlung hatte Lavoisier hervorgehoben von welchem Vortheil es sein müsse die Menge des während der Verbrennung entstandenen Wassers nicht mehr indirekt durch Subtraction, sondern durch direkte Wägung bestimmen zu können. Später beschreibt er einen Apparat, dessen er sich bedient hatte um grössere Mengen Oel zu verbrennen,**) was ihm mit dem in Figur 1 dargestellten nicht möglich gewesen war. Dieser Apparat sollte nicht allein die quantitative Ermittelung des durch die Verbrennung des Oels gebildeten Wassers, sondern auch die der Kohlensäure durch direkte Wägung gestatten und muss wegen seiner vollständig mit der unseres modernen Verbrennungsapparats analogen Anordnung unser ganz besonderes Interesse erwecken. Derselbe ist in Figur 2 dargestellt und ein einziger Blick darauf lässt uns sofort erkennen, dass wir schon hier Chlorcalciumrohr und Kugelapparat haben, wenn auch in etwas anderer Form als unsere heutigen.

Die Verbrennung geschah in einem becherartigen Glasgefässe A, dessen Deckel in einer Rinne vermittelst Quecksilber hermetisch aufge-

*) Vgl. auch Kopp, Gesch. der Chemie 4, 253 u. 254.
**) Traité elémentaire de chimie 2. ed. 2, 171.

setzt werden konnte. Der Deckel hatte 3 Durchbohrungen. Durch die eine ging das heberförmige Rohr a, welches die Lampe während der Verbrennung mit Oel zu versehen hatte, durch die zweite das Rohr b, das der Lampe den aus dem Gasometer P kommenden und durch die Vorrichtung p getrockneten Sauerstoff zuführte. In die dritte Durchbohrung war ein Ableitungsrohr c eingepasst, dazu bestimmt die erzeugten Verbrennungsprodukte nach den gewogenen Absorptionsapparaten zu führen. In der Flasche f wurde zunächst das entstandene Wasser aufgefangen und die letzten Spuren desselben theils in dem Schlangenrohr h

Fig. 2.



Maassstab von 4 Fuss.

condensirt, theils in dem mit hygroskopischem Salz (sel hygroscopique) gefüllten Rohr k absorbirt. Dann strichen die Gase durch ein System von kugelförmigen Flaschen F. Die Figur zeigt deren nur zwei, in Wirklichkeit waren es indessen acht bis neun und enthielt die letzte derselben Aetzkalklösung, die vorhergehenden Kalilauge. Wurde während der Anstellung des Versuchs die Flüssigkeit in der letzten Kugelflasche nicht getrübt, so war man zu der Anahme berechtigt, dass die erzeugte Kohlensäure vollständig absorbirt worden war. Um die Gase von mitgerissener Feuchtigkeit zu befreien, wurden sie schliesslich durch die,

mit hygroscopischem Salz gefüllte, Röhre r geleitet. Die Gewichtszunahmen der Absorptionsapparate nach der Verbrennung ergaben beziehungsweise die Gewichtsmengen des entstandenen Wassers und der Kohlensäure.

Allein auch dieser Apparat scheint seinen Zweck nicht erfüllt zu haben, denn Lavoisier fügt selbst hinzu, dass er noch nicht im Stande gewesen, genügend genaue Resultate bezüglich der Quantitäten zu erhalten, wenn er auch den Beweis habe, dass die nichtflüchtigen Oele (huiles fixes) bei der Verbrennung vollständig in Wasser und Kohlensäure verwandelt würden, dass sie also aus Kohlenstoff und Wasserstoff beständen. Das Versprechen, in den Memoiren der Academie auf diesen Gegenstand nochmals zurückzukommen und Mittel und Wege anzugeben, wie den Schwierigkeiten des Verfahrens abzuhelfen sei, konnte Lavoisier nicht halten, da er, roher Gewaltherrschaft zum Opfer fallend, der Wissenschaft nur zu bald entrissen werden sollte.

Auch schwerer verbrennliche Substanzen hat Lavoisier zu analysiren versucht. Bei der Besprechung der Gährung des Zuckers*) berichtet er, eine Reihe von Versuchen, in der verschiedenartigsten Weise angestellt, habe ergeben, dass der Zucker in hundert Theilen 28 Theile Kohlenstoff 8 Theile Wasserstoff und 64 Theile Sauerstoff enthalte. Das hierbei eingeschlagene practische Verfahren hat Lavoisier nirgendwo veröffentlicht, indessen hat man neuerdings einigen Aufschluss hierüber erhalten durch seine hinterlassenen Laboratoriumstagebücher. **) Hier beschreibt er wie er 1000 Grm. Zucker mit 10000 Grm. rothem Quecksilberoxyd in einer Retorte erhitzt und die entweichenden Produkte zunächst durch ein leeres, dann durch ein Wasser enthaltendes Gefäss und schliesslich durch zwei mit Kalilauge gefüllte, vor dem Versuche sorgfältig gewogene Flaschen geleitet habe. Die Gewichtszunahme der letzteren ergab das Gewicht der durch die Verbrennung des Zuckers entstandenen Kohlensäure. Da die Sauerstoffmenge, welche das Quecksilberoxyd abgegeben hatte bekannt war, ebenso die in der gebildeten Kohlensäure enthaltene, so konnte hieraus ermittelt werden, ob der Wasserstoff den zur Wasserbildung nöthigen Sauerstoff aus der verbrannten Substanz erhalten, ob er davon an den Kohlenstoff abgegeben oder ob er denselben dem Quecksilberoxyde entnommen. Nach diesem Verfahren hatte

*) Traité elémentaire de chimie 2. ed. **1**, 142.

) Oeuvres de Lavoisier **3, 773. (Paris 1865.)

Lavoisier den Kohlenstoffgehalt des Zuckers zu 22 bis 23 Theilen in 100 Theilen gefunden. Die Analyse war ungenau, da die Menge des angewandten Quecksilberoxyds viel zu gering war, um vollständige Oxydation des Zuckers zu bewirken. Es hatte sich jedenfalls Kohlenoxyd gebildet, welches der Beobachtung entgangen war. In derselben Weise analysirte Lavoisier die Harze, indem er ermittelte wieviel Quecksilberoxyd sie zu ihrer Oxydation erforderten. Später verbrannte er Zucker durch Erhitzen mit Manganhyperoxyd. Die trockene Destillation eines Gemenges von chlorsaurem Kali mit Kohle ergab Daten, welche gleichzeitig zur Controle der Zusammensetzung dieses Salzes und der Kohlensäure dienen konnten.

Lavoisier ist der Begründer der Elementaranalyse. Er hat nicht allein die Grundsätze aufgestellt, sondern auch die noch heute üblichen praktischen Methoden im Princip angegeben. Das Ziel der organischen Elementaranalyse ist noch das von Lavoisier angestrebte: Die qualitative Ermittelung und die quantitative Bestimmung der in den Kohlenstoffverbindungen enthaltenen Elemente, insbesondere die quantitative Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts der organischen Substanzen.

Wie wir gesehen haben war Lavoisier der Erste, der den Kohlenstoff und Wasserstoff als chemische Elemente und als charakteristische Bestandtheile der organischen Stoffe erkannt und mehrere der letzteren auf eudiometrischem Wege mit Erfolg analysirt hat, er hat schon an die Anwendung der Metalloxyde und an eine directe gravimetrische Bestimmung der Quantitäten der bei der Verbrennung der organischen Substanzen erzeugten Kohlensäure und des Wassers gedacht, er endlich war der Erste, der den Fundamentalsatz der Elementaranalyse mit Klarheit und Bestimmtheit ausgesprochen hat:

Bei der vollständigen Oxydation der organischen Stoffe wird der darin enthaltene Kohlenstoff seiner ganzen Menge nach in Kohlensäure, der Wasserstoff in Wasser verwandelt.

Das Princip war richtig. Die Methoden aber liessen in der Ausführung sehr viel zu wünschen übrig. Es blieb daher Arbeit genug für künftige Forscher, welche fortbauend auf den von Lavoisier gelegten

Fundamenten sich um die weitere Ausbildung der elementaranalytischen Methoden die grössten Verdienste erworben haben. Diese Methoden sollten schliesslich unter den Händen Liebigs zu dem Grade der Vollkommenheit gelangen, den sie heutigen Tags erreicht haben.

II. Weitere Entwickelung der elementaranalytischen Methoden bis zur Gegenwart.

Der Sieg der antiphlogistischen Theorie, sowie die allgemeinere Einführung der quantitativen Forschungsmethoden hatte eine Reihe der wichtigsten Errungenschaften auf dem Gebiete unserer Wissenschaft zur Folge. Viele Gelehrte wandten jetzt ihre Kräfte der Chemie zu, wodurch die letztere bald in weiteren Kreisen an Interesse gewann und einen grossartigen Aufschwung nahm. Wir erinnern hier nur an die Aufstellung der Atomtheorie durch Dalton, an die Entdeckung der volumetrischen Verbindungsgesetze der Gase durch Gay-Lussac, an die Aufstellung der Moleculartheorie durch Avogadro und an die Einführuug der chemischen Zeichen und Formeln durch Berzelius auf Grund seiner classischen stöchiometrischen Untersuchungen.

Wenn auch während fast zwanzig Jahren nach Lavoisier's Tode kein Chemiker sich mit der Zerlegung organischer Substanzen beschäftigt hatte, so arbeiten doch seit 1807 die bedeutendsten Forscher ihrer Zeit an der Ausbildung der elementaranalytischen Methoden. Mit den Fortschritten der organischen Chemie selbst machte sich naturgemäss das Bedürfniss geltend die quantitative Zusammensetzung der organischen Substanzen auf möglichst einfache und genaue Weise ermitteln zu können.

Saussure's*) Arbeiten über die Verbrennung des Aethers und Alkohols eröffnen die Reihe. Die Analyse dieser Körper hatte er nach drei verschiedenen Methoden ausgeführt, entweder hatte er dieselben wie Lavoisier in einer Lampe in einem abgeschlossenen Volumen Luft, dessen Gehalt an Sauerstoff bekannt war, verbrannt, oder ein bestimmtes Volumen Sauerstoff, welches mit Alkohol- oder Aetherdämpfen gesättigt war, nach Zusatz von wenig Wasserstoff detonirt, oder aber diese Substanzen aus einer Retorte destillirt und die entwickelten Dämpfe durch ein glühendes Porzellanrohr geleitet, wo sie vollständig in Gas, Wasser, Kohle, Oel und Asche umgewandelt wurden, deren Mengen ermittelt

*) Annales de chimie **62**, 225. (1807.)

werden konnten. Die Analyse des brennbaren Gases hatte ergeben, dass dasselbe neben Wasserstoff, Sauerstoff enthalten müsse, Saussure nannte es desshalb Kohlenoxydwasserstoffgas (gas hydrogène oxicarburé,) da er glaubte, es sei eine Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Das brennbare Gasgemenge bestand wahrscheinlich aus Kohlenwasserstoffen, Kohlenoxyd, Wasserstoff und wenig Kohlensäure. Es lohnt nicht auf die Einzelheiten der Saussure'schen Methoden einzugehen, da sie zu ganz ungenauen Resultaten führten. Thénard analysirte um dieselbe Zeit auf eudiometrischem Wege nach der zweiten Saussure'schen Methode die von ihm zuerst dargestellten Aethylaether der Salpetersäure*) und Salzsäure.**)

Die Zusammensetzung der Kohlensäure hatte Saussure viel unrichtiger als Lavoisier angenommen. (100 Theile sollten 26 Theile Kohlenstoff und 74 Thle. Sauerstoff enthalten.) Erst 1809 stellte er hierfür Zahlen auf, welche aus Versuchen über die Verbrennung des Graphits und der aus dem ätherischen Rosmarinöl durch Glühen erhaltenen, sehr reinen Kohle abgeleitet, an Genauigkeit kaum zu wünschen übrig liessen.***) (Kohlenstoff 27,04 bis 27,38 pct.) In Folge dessen legte Berthollet den Berechnungen in seiner schönen Arbeit «Ueber die vegetabilische und animalische Analyse» †) die Zusammensetzung der Kohlensäure, als in 100 Theilen 27 Theile Kohlenstoff und 73 Theile Sauerstoff enthaltend, zu Grunde.

Berthollet zeigte, dass die dritte Saussure'sche Methode sich mit Erfolg auch bei der Analyse schwierig verbrennlicher Substanzen anwenden lasse, wenn dieselben in einer kleinen Retorte der trockenen Destillation unterworfen wurden. Sie verwandelten sich bei genügend starker Hitze vollständig in Kohle, Wasser und Gase, wenn man die flüchtigen ölartigen, säureartigen und ammoniakartigen Produkte durch ein glühendes Porzellanrohr streichen liess. Das erzeugte Wasser wurde auf der anderen Seite in einem Gefässe aufgefangen, die Kohlensäure in zwei Flaschen mit Kalilauge absorbirt. Die Gewichtszunahmen dieser Apparate ergaben beziehungsweise die Mengen der während der Verbrennung gebildeten Kohlensäure und des Wassers. Die entweichenden Gase wurden über Wasser in einem, etwa 4500 CC. haltenden Glas-

*) Annales de chimie **61**, 286.
) Ann. de chim. **63, 50.
***) Ann. de chim. **71**, 254.
†) Memoires de l'Institut national (1810) **11**, 121.

ballon aufgesammelt und nach Bestimmung des specifischen Gewichts des Gasgemenges durch Verbrennung mit Sauerstoff analysirt. Nach diesem Verfahren erhielt Berthollet bei der Verbrennung von je 20 Gramm Zucker und Oxalsäure verhältnissmässig genaue Resultate, nachdem er seine zuerst gefasste Ansicht, wonach diese Körper Stickstoff enthalten sollten, als irrig erkannt hatte. Da die specifische Gewichtsbestimmung des Kohlenoxydwasserstoffgases (gas hxdrogène oxicarburé) eine mühsame Arbeit war, so wurde das letztere in späteren Versuchen in der Weise analysirt, dass man es mit einem bestimmten Volum Sauerstoff detonirte und die Menge der gebildeten Kohlensäure ermittelte. Bei der trockenen Destillation animalischer Stoffe wie z. B. der Seide wurde das Gewicht des hierbei entstandenen kohlensauren Ammoniaks bestimmt und in Rechnung gezogen.

Weit einfacher in der Ausführung und genauer in den erzielten Resultaten war das von Gay-Lussac und Thénard*) vorgeschlagene Verfahren. Diese Chemiker hatten sich zunächst überzeugt, dass der Kohlenstoff und Wasserstoff einer organischen Substanz durch Glühen derselben mit leicht reducirbaren Metalloxyden oder mit chlorsaurem Kali beziehungsweise vollständig in Kohlensäure und Wasser übergeführt werden könne. Die Ergebnisse einiger einleitenden Versuche hatten sie bestimmt das letztere Oxydationsmittel vorzuziehen.

Getrennt abgewogene Quantitäten von der zu verbrennenden Substanz und von feingepulvertem chlorsauren Kali, dessen Gehalt an wirkendem Sauerstoff vorher genau bestimmt worden war, wurden innig mit einander gemengt, die Mischung mit Wasser befeuchtet und nun in kleine Kugeln geknetet, die bei 100° C. getrocknet wurden. Organische Säuren wurden vorher mit Aetzkalk oder Aetzbaryt gemengt und das nach der Verbrennung zurückgebliebene kohlensaure Salz in Rechnung gezogen. Die Menge des angewandten chlorsauren Kali betrug immer ein halbmal mehr als theoretisch zur vollständigen Oxydation der organischen Substanz nöthig gewesen wäre. Bei der Verbrennung der stickstoffhaltigen animalischen Stoffe wurde indessen nur die der Theorie nach nöthige Menge des Oxydationsmittels angewandt, um einer etwaigen Oxydation des Stickstoffs vorzubeugen. Die Verbrennung geschah in einer 0,2 Meter langen, 8mm weiten aufrechtstehenden Glasröhre. Dieselbe war versehen mit

*) Recherches chimico-physiques (1811) **2**, 265 auch Ann. de chim. **74**, 47. Gilberts Ann. **37**, S. 401.

einem seitlichen Ableitungsrohr, welches die entweichenden Gase über Quecksilber aufzusammeln gestattete. Am oberen Ende der Verbrennungsröhre war ein Hahn angebracht, der nicht durchbohrt war, sondern nur eine Vertiefung hatte. Vor Anstellung der eigentlichen Verbrennung wurde das untere Ende der Röhre zur heftigen Rothgluth erhitzt und nun mit Hülfe des Hahns einige der erwähnten Kugeln in die Röhre gebracht, um sämmtliche atmosphärische Luft aus dem Apparat zu verdrängen. Dann erst wurde eine gewogene Anzahl Kugeln, welche im Ganzen höchstens 0,6 Grm. organische Substanz enthielten, eine nach der anderen in die Röhre gebracht und die entwickelten Gase in passenden Gefässen aufgesammelt. Die Analyse der Gase bestand darin, dass dieselben mit $^1/_4$ ihres Volums Wasserstoffgas verpufft und die Menge der erzeugten Kohlensäure durch Absorption mit Aetzkali bestimmt wurde. Da so die Menge der verbrannten Substanz, die Menge des zur Oxydation verbrauchten Sauerstoffs und die Menge der entstandenen Kohlensäure bekannt war, so hatte man alle Daten, um die Menge des während der Verbrennung gebildeten Wassers zu berechnen. Gay-Lussac und Thénard leiteten hieraus die quantitative Zusammensetzung der verbrannten Substanz ab und erhielten bei der Analyse von 14 stickstofffreien und 4 stickstoffhaltigen Substanzen zum Theil sehr genaue Resultate.

Dies Verfahren, sowie das von Berthollet vorgeschlagene, konnte jedoch nur bei der Analyse nichtflüchtiger fester Körper Anwendung finden. Flüchtige Substanzen mussten nach wie vor auf eudiometrischem Wege zerlegt werden. Saussure hat sich um die Ausbildung dieses Zweigs der elementaranalytischen Methoden grosse Verdienste erworben. Seine Analyse des ölbildenden Gases, welches er, um eine Zerschmetterung des Endiometers zu verhüten, mit einer viel grösseren Menge Sauerstoff detonirte, als zur vollständigen Oxydation erforderlich war, führte zu überraschend genauen Resultaten. *) Später machte er darauf aufmerksam, dass man Alkohol und Aether auffassen könne, als bestehend aus ölbildendem Gas und Wasser, beide in ihre Elemente aufgelöst und gab die Zusammensetzung des Alkohols ausserordentlich richtig an und auch die des Aethers der Richtigkeit ziemlich nahekommend. Ersteren hatte er nach seiner schon früher angegebenen dritten Methode analysirt, den Aether nach der zweiten und dritten. **)

*) Ann. de chim. **78**, 57, (1811.)

) Ann. de chim. **89, 273, (1814.)

Auch die Analyse nichtflüchtiger Substanzen, so die des Rohrzuckers, des Traubenzuckers, des arabischen Gummi etc. hat Saussure auf eudiometrischem Wege mit Erfolg ausgeführt.*) Er brachte je 5 bis 6 Centigrm. dieser Substanzen mit ihrem 50fachen Gewicht an feinem Quarzsand gemischt in eine 1 Meter lange, ziemlich weite Glasröhre, deren Capacität etwa 200 CC. betrug. Diese Röhre war in der Mitte rechtwinkelig umgebogen, am einen Ende zugeschmolzen, am anderen aber durch einen Hahn verschliessbar gemacht. Die Gewichtsbestimmung der Substanz wurde in der Röhre selbst vorgenommen. Saussure bediente sich hierbei einer Wage, die noch ein Milligrm. anzeigte. Nachdem die Röhre luftleer gepumpt, wurde dieselbe mit Sauerstoffgas gefüllt, durch den Hahn hermetisch verschlossen und nur diejenigen Theile der Röhre einer dunkeln Rothgluth ausgesetzt, welche mit der zu verbrennenden Substanz in nächster Berührung waren. Die flüchtigen flüssigen Producte verdichteten sich in den benachbarten Theilen der Röhre, welche durch aufgelegte feuchte Papierstreifen kalt gehalten wurden. Hierauf wurden diese Stellen der Röhre ebenfalls zum Rothglühen gebracht, wobei die condensirten Producte verbrannten, sich verflüchtigten und von neuem condensirten. Nachdem diese Destillationen mehrere Male wiederholt worden waren, schien die Zersetzung eine vollständige zu sein, da der einzige sichtbare Rückstand aus einer farblosen, durchsichtigen, wässerigen Flüssigkeit bestand. (en n'offrant pour residu visible qu'une eau transparente et sans couleur.) Um die Volumveränderung zu messen, welche das Gas in der Röhre während der Verbrennung erlitten hatte, wurde nach erfolgter Zersetzung der Substanz an die Verbrennungsröhre eine enge 1 Decimeter lange Röhre, welche auf beiden Seiten mit Hähnen verschlossen war und zum Theil Quecksilber, zum Theil Sauerstoff enthielt, und hieran ein ebenfalls mit einem Hahn verschlossener und vollständig mit Quecksilber angefüllter graduirter Ballon angepasst. Wurden nun die so verbundenen Apparate in vertikale Stellung gebracht, sodass der Ballon am höchsten stand und die Hähne geöffnet, so stieg das Gas in dem Ballon in die Höhe, während das Quecksilber die leeren Räume in der Verbrennungsröhre ausfüllte. Saussure controlirte die eudiometrischen Bestimmungen mehrere Male, indem er die Apparate wieder umkehrte und nun die Gase von Neuem in dem graduirten Ballon aufsteigen liess. Dann wurde das Volum der entstandenen Kohlensäure

*) Bibliothèque britannique **56**, (Sciences et Arts) 333, (1814.)

durch Absorption mit Aetzkali bestimmt und hieraus, sowie aus den anderen Daten liess sich die Menge des erzeugten Wassers auf indirectem Wege ermitteln.

Die Resultate, welche Saussure nach diesem Verfahren für die quantitative Zusammensetzung der organischen Substanzen ableitete, stimmen sehr gut überein mit den von Gay-Lussac und Thénard erhaltenen. Saussure's elegante Methode, welche er auch für die Analyse stickstoffhaltiger Substanzen anwendbar zu machen wusste, hätte aller Wahrscheinlichkeit nach allgemeineren Eingang gefunden, wäre nicht fast gleichzeitig die Entwickelung der organischen Elementaranalyse durch die Arbeiten von Berzelius, von Gay-Lussac und von Liebig in ganz anderer Richtung bedeutend gefördert worden.

Berzelius war der Erste, der wieder in der schon von Lavoisier angegebenen Weise Wasser und Kohlensäure, welche bei der Verbrennung der osganischen Substanzen entstehen, in gewogenen Absorptionsapparaten aufsammelte und ihrer Menge nach durch die beobachtete Gewichtszunahme dieser Apparate direct bestimmte. *) Gelegentlich seiner berühmten stöchiometrischen Untersuchungen hatte er sich schon im Jahre 1807 mit der Verbrennungsanalyse organischer Stoffe beschäftigt. Er hatte essigsauren Kalk mit Mennige gemischt aus einer kleinen Retorte destillirt, wobei das gebildete Wasser in einem Chlorcalciumrohr, die entwickelte Kohlensäure in einem mit Barytwasser gefüllten Gefässe absorbirt wurde. Hierbei hatte Berzelius immer übereinstimmende Wassermengen, dagegen unbrauchbare Resultate bezüglich der Kohlensäure erhalten. Später analysirte er Oxalsäure und Weinsäure, indem er die Bleioxydsalze dieser Säuren mit braunem Bleioxyd (Bleihyperoxyd) gemischt der trockenen Destillation unterwarf. Das Wasser wurde wie oben durch Chlorcalcium, die Kohlensäure in einem Gefässe mit Kalkwasser absorbirt. Der entstandene kohlensaure Kalk wurde gesammelt, gewogen und es konnte nun aus der Menge des letzteren und aus der Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs beziehungsweise der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der organischen Säure berechnet werden. Berzelius sah sich indessen genöthigt auch dieses Verfahren wieder zu verlassen, da das aus Mennige selbst mit der grössten Sorgfalt bereitete Bleihyperoxyd stets noch Verunreinigungen enthielt, welche bei der Zersetzung des Hyperoxyds durch Hitze zur Entstehung von Kohlensäure und Wasser Anlass gaben.

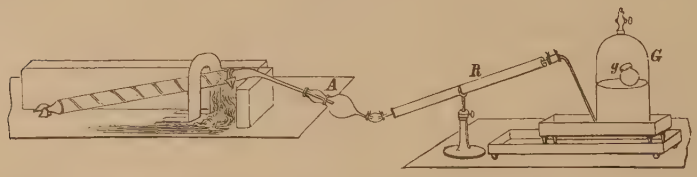
*) Thomsen's Annals of philosophy 4, 401, (1814.)

Bald darauf wurde Berzelius durch die Arbeiten von Gay-Lussac und Thénard bestimmt, das chlorsaure Kali an Stelle des Bleihyperoxydes anzuwenden und erdachte eine Methode der organischen Elementaranalyse, welche so Vorzügliches leistete, dass sie Berzelius zur Erkenntniss der für die Zusammensetzung der organischen Substanzen geltenden stöchiometrischen Gesetze führte. *)

Berzelius' Methode hatte mit derjenigen der beiden französischen Forscher nur den Gebrauch des chlorsauren Kalis gemeinsam. Die Heftigkeit der Einwirkung des letzteren hatte er durch Zusetzen einer grossen Menge Kochsalz zu mildern gewusst. Sein Verfahren war folgendes:

5 bis 8 gran. (Troy-Gewicht) der reinen trockenen Substanz wurden mit 30 bis 40 gran. feingepulvertem chlorsaurem Kali in einem trockenen Porcellanmörser gemischt und die erhaltene Mischung mit ihrem 10fachen Gewicht an reinem Kochsalz vermengt. In eine genügend lange, $^1/_2$ bis $^5/_8$ Zoll weite Verbrennungsröhre, welche am einen Ende zugeschmolzen war, wurde nun zunächst eine Mischung von Kochsalz mit etwa 3 Gran chlorsaurem Kali gebracht, dann die Mischung mit der organischen Substanz nachgefüllt, wobei der an dem Mörser festhaftende Rest durch Zusammenreiben mit grobkörnigem Kochsalz nachgespült und endlich wieder mit einem Gemenge von Kochsalz und Chlorat überschichtet wurde. Die Verbrennungsröhre wurde nun an der offenen Seite zu einer langen Spitze ausgezogen und mit Hülfe von Backsteinen in eine schwach gegen den Horizont geneigte Lage gebracht (s. Fig. 3). Von aussen

Fig. 3.



war die Verbrennungsröhre mit Zinnblech umwickelt, welches sich durch einen mehrfach darum gewundenen Eisendraht fest an die Wand der Glasröhre anschloss. Sobald die Absorptionsapparate angepasst waren, wurde zunächst bei B erhitzt und hiermit allmählich durch Weiterrücken des Schirms bis an das Ende der Röhre fortgeschritten. Zur Aufnahme

*) Thomsen's Annals of philosophy **5**, 93, 174, 260 und 273.

des während der Verbrennung gebildeten Wassers diente eine dünne gläserne Vorlage A, an welche sich ein mit Chlorcalcium gefülltes Glasrohr R von 20 Zoll Länge anschloss. Die entwickelte Kohlensäure wurde über Quecksilber in der Glocke G, deren Capacität etwa 33 Cbk.-Zoll betrug, aufgesammelt und dort durch Aetzkalistückchen, welche sich in einem kleinen Glasgefässe g befanden, absorbirt. Am Schlusse der Verbrennung wurde der hinterste Theil der Verbrennungsröhre stark erhitzt, wobei sich das daselbst befindliche Chlorat zersetzte und das entwickelte Sauerstoffgas alle etwa noch in der Verbrennungs- oder den anderen Theilen des Apparates enthaltene Kohlensäure nach der Glocke G trieb.

Zu diesen Verbrennungen verwandte Berzelius ausschliesslich Bleisalze organischer Substanzen. Da aber hierbei das zurückbleibende Bleioxyd einen Theil des überschüssig vorhandenen Kochsalzes zersetzte, unter Bildung von Chlorblei und Aetz-Natron, welches letztere Kohlensäure zurückhalten musste, so wurde die Kohlensäuremenge, welche der Menge des in der verbrannten Substanz enthaltenen Bleioxyds entsprach, zu der durch Wägung ermittelten addirt.

Keines der bisher beschriebenen Verfahren gestattete indessen eine genügend genaue Bestimmung des Kohlenstoff und Wasserstoffgehalts der stickstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen. Die letzteren liessen bei der Verbrennung stets einen beträchtlichen Theil ihres Stickstoffs als salpetrige Dämpfe auftreten und ihre Analyse ergab in Folge dessen meistens Resultate, welche sich von den richtigen weit entfernten.

Gay-Lussac gebührt das Verdienst den ersten Grund zu einer genauen Methode der Analyse der stickstoffhaltigen Substanzen gelegt zu haben. Durch Einführung des Kupferoxyds als Oxydationsmittel, dessen vortreffliche Eigenschaften bald Anklang finden sollten,*) war er in den Stand gesetzt die Analyse der Blausäure, des Cyans**) der Harnsäure***) und anderer Stoffe mit Erfolg auszuführen. Die Substanz wurde hierbei mit ihrem 20fachen Gewicht an Kupferoxyd gemengt in eine am einen Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhre gebracht und nachdem nun noch Kupferdrehspäne in die Röhre eingeführt worden waren, wurde dieselbe mit einem luftdicht schliessenden Kork, in welchen ein Gasableitungsrohr eingepasst war, verstopft. Bei Anstellung der Verbrennung

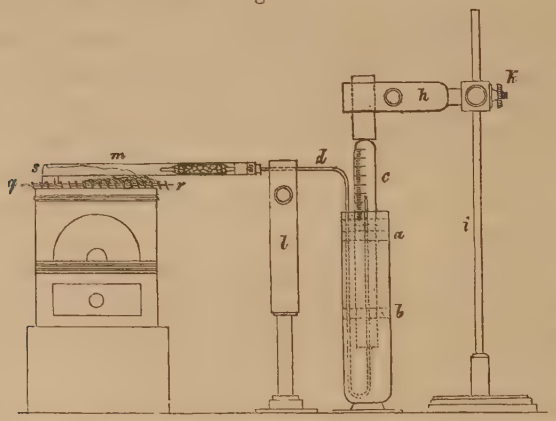
*) Vgl. Dobereiner's Abhandlung in Schweiger's Jonrnal **17**, 369.
) Annales de chimie **95, 184, (1815.)
***) Annales de chimie **96**, 53, (1815.)

wurde zunächst der vordere Theil der Röhre zur dunklen Rothgluth erhitzt und dann erst allmählig das Kupferoxyd mit der Substanz. Das metallische Kupfer zersetzte hierbei die entstandenen Stickstoffoxyde in ihre Elemente, indem es sich mit dem Sauerstoff verband und reinen Stickstoff entweichen liess. Die entwickelten Gase wurden wie üblich über Quecksilber in graduirten Glasgefässen aufgesammelt und die darin enthaltene Kohlensäuremenge durch Absorption mit kaustischem Alkali oder Barytwasser bestimmt. Das zurückbleibende Gasvolum konnte nur noch aus Stickstoff bestehen. Das während der Verbrennung gebildete Wasser wurde auf indirectem Wege durch Subtraction bestimmt.

Später haben Gay-Lussac und Liebig,*) gelegentlich ihrer Untersuchungen über die Knallsäure, dies Verfahren gemeinschaftlich mehr und mehr vervollkommnet.

Sie bestimmten nun nach Berzelius' Vorgang das Wasser auf direktem Wege aus der Gewichtszunahme eines in dem vorderen Theil der Verbrennungsröhre befestigten Chlorcalciumröhrchens, welches die Gase zu passiren hatten, ehe sie über Quecksilber aufgesammelt wurden (Fig. 4). Die Verbrennungsröhre wurde in einem passenden Ofen durch aufgelegte glühende Kohlen erhitzt.

Fig. 4.



Mittlerweile hatten Prout**) und Ure***) aufmerksam gemacht auf die Fehlerquellen, welche aus der Anwendung des Kupferoxyds ent-

*) Ann. de chim. et de physique **25**, 290.
) Annals of philosophy **15, 190, (1820.)
***) Philosophical Transactions 1822 **2**, 457.

springen, und Mittel und Wege angegeben wie dieselben zu vermeiden oder auf richtige Weise in Rechnung zu ziehen seien. Beide Chemiker hatten neue Apparate construirt, dieselben kamen jedoch nie in allgemeineren Gebrauch, wenn auch die Erfinder damit befriedigende Resultate erzielt hatten. Prout*) war schliesslich wieder zu der rein gasometrischen Methode zurückgekehrt, indem er eine bestimmte Quantität einer organischen Substanz in einem gemessenen Volum Sauerstoff unter gleichzeitiger Anwendung von Kupferoxyd verbrannte und die etwaige Zunahme oder Abnahme des Gasvolums, sowie die Menge der entstandenen Kohlensäure bestimmte. Der Apparat, dessen sich Prout hierzu bediente, muss an und für sich wegen der äusserst sinnreichen Art seiner Anordnung unser Interesse in hohem Grade in Anspruch nehmen, hier aber ist nicht der Ort auf die Beschreibung desselben näher einzugehen, da er kaum zur Ausbildung der heute allgemein üblichen Methoden der organischen Elementaranalyse beigetragen hat.

Liebig's fortgesetzten Bemühungen sollte es endlich gelingen die organische Elementaranalyse auf eine solche Stufe der Vollkommenheit und Einfachheit in der Ausführung zu bringen,**) dass dieselbe während der nächsten Jahrzehnte bis auf die Gegenwart keine wesentlichen Veränderungen mehr erfahren hat. Der von Liebig erfundene Kaliapparat***) sollte auf die schärfste Weise die directe Gewichtsbestimmung der während der Verbrennung enstandenen Kohlensäure gestatten und heute noch gibt die Mehrzahl der Chemiker dem Liebig'schen Kugelapparat in der ursprünglichen Form vor allen ähnlichen den Vorzug. Auch das Verfahren während der Verbrennung ist noch dasselbe. Statt des Liebig'schen Kohlenofens bedient man sich zwar jetzt der grösseren Bequemlichkeit halber grosser Gasöfen, von welchen besonders der von Glaser†) construirte neuerdings bereitwillige Aufnahme gefunden hat, auch hat man sich mehr und mehr daran gewöhnt in beiderseitig offener Verbrennungsröhre im Luft- oder Sauerstoffstrome zu verbrennen.††)

Das ursprüngliche Liebig'sche Verfahren, sowie die Modificationen desselben, sofern sie durch allgemeinere Einführung ihre Zweckmässigkeit

*) Philosophical Transactions 1827, 355.

**) Anleitung zur Analyse organischer Körper, (Braunschweig 1837) auch Handwörterbuch der Chemie (1842) 1, 357.

***) Poggendorff's Annalen 21, 1.

†) Liebig's Annalen 7. Supplementband 213.

††) Zuerst von Brunner vorgeschlagen, vergl. Poggendorff's Annalen 44, 138.

bekundet, finden sich in fast jedem Lehrbuche der organischen Chemie beschrieben, sie sind zu allgemein bekannt, als dass an dieser Stelle eine eingehendere Besprechung derselben geboten erschiene. Es mag hier zur richtigen Würdigung der Liebig'schen Verdienste nur noch hinzugefügt werden, dass das Urtheil vieler Chemiker dahin lautet, die durch die erwähnten Neuerungen erlangte grössere Bequemlichkeit in der Ausführung der Elementaranalyse sei zum Theil auf Kosten der Genauigkeit der zu erzielenden Resultate erkauft worden.

Das Platin als Sauerstoffüberträger bei der Elementar-Analyse der Kohlenstoffverbindungen.

Beweggründe für den Beginn dieser Untersuchung.

Beim Arbeiten mit dem neuen Glaser'schen Ofen hat man sehr von der Hitze zu leiden, wenn man nachsehen will wie weit die Verbrennung vorgeschritten, die Brenner schlagen leicht herunter, es bildet sich um den Ofen eine unerträgliche Atmosphäre und bei alledem lassen die erhaltenen quantitativen Resultate an Genauigkeit, selbst bei vorsichtigem Arbeiten, oft sehr zu wünschen übrig. Dies sollte auch ich erfahren, als ich im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Roscoe zum ersten Male Verbrennungsanalysen ausführte. Bei Zuckeranalysen kam es manchmal vor, dass die Kalilauge in dem Liebig'schen Apparat eine stark röthliche Farbe annahm, was offenbar von unzersetzt übergegangenen Destillationsproducten herrühren musste und oft erhielt ich, selbst ohne einen triftigen Grund dafür finden zu können, für den Kohlenstoffgehalt des Zuckers Zahlen, welche um mehr als 1 Procent von den richtigen abwichen. Auf mein Fragen nach der Ursache dieser unbrauchbaren Resultate wurde mir mehrfach gesagt, es sei eine allgemeine Erfahrung, dass die ersten Analysen in einer frisch hergerichteten Verbrennungsröhre immer zu ungenauen Zahlen führten und einer der Herrn Praktikanten war dadurch so abgeschreckt worden, dass er seine Verbrennungen wieder nach dem ursprünglichen Liebig'schen Verfahren mit einseitig geschlossener Röhre ausführte, wobei er sich denn auch befriedigender Resultate zu erfreuen hatte.

Es soll aus dem Gesagten der allgemein üblichen Methode der quantitativen Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts der organischen Substanzen kein Vorwurf gemacht werden. Jedenfalls geht

aber daraus hervor, dass ein erfolgreiches Arbeiten in beiderseitig offener Verbrennungsröhre und mit Anwendung des Glaser'schen Ofens längere Uebung voraussetzt und selbst dann fallen erfahrungsmässig, ebenso wie nach der ursprünglichen Liebig'schen Methode, die Wasserstoffbestimmungen gewöhnlich um ein Beträchtliches zu hoch aus. Es muss ausserdem jedem Unbefangenen auffallen, dass man mehrere hundert Gramm Kupferoxyd und eine ausserordentlich starke Hitze anwenden muss, um einigen Decigrammen einer organischen Substanz kaum mehr als ein halbes Gramm Sauerstoff zuzuführen.

Alles dies zusammengenommen hatte mir Veranlassung gegeben auf ein Verfahren zu sinnen, welches zu gleicher Zeit genaue Resultate liefern und in der praktischen Ausführung noch einfacher sein sollte als das Liebig'sche oder die Modificationen desselben. Es galt ein energischeres Oxydationsmittel statt des Kupferoxyds einzuführen, dann musste sich in kurzer Zeit und mit Hülfe einer verhältnissmässig geringen Hitze die vollständige Verbrennung von zwei bis drei Decigrammen einer organischen Substanz bewirken lassen. Zunächst dachte ich an die Anwendung der Oxyde edler Metalle, aber fast gleichzeitig kam ich zu der Ueberzeugung, dass das metallische Platin im Sauerstoffstrom das geeignetste Oxydationsmitttel sein müsse.

Schon Humphrey-Davy *) hatte beobachtet, dass ein Platindraht, welcher nicht zum Glühen erhitzt worden war, lebhaft erglühte wenn man denselben in verbrennbare Gasgemische einsenkte, indem er die Verbrennung der Gase bewirkte. Eine Mischung von Cyangas und Sauerstoff lieferte rothe Dämpfe von salpetriger Säure, während ein Gemenge von viel ölbildendem Gas mit wenig Sauerstoff eine beträchtliche Menge Kohlenoxydgas bildete. Dalton**) fand, dass Alkoholdämpfe unter denselben Umständen, mit wenig Sauerstoff gemischt, kein Kohlenoxyd, sondern nur Kohlensäure erzeugten und dass die Verbrennung selbst dann noch fortfahre, wenn das Glühen des Platindrahts aufgehört hatte. Dulong und Thénard***) beobachteten, dass Kohlenoxyd in Berührung mit Platinschwamm bei gewöhnlicher Temperatur in Kohlensäure übergeführt wurde. Ein auf 270° C. erhitzter Platindraht bewirkte schon die Verbrennung eines Gemenges von Sauerstoff mit Wasserstoff. Andere Metalle zeigten ähnliche Eigenschaften, wenn auch weniger stark ausge-

*) Philosophical Transactions 1817, pag. 77.
) Annals of Philosophy (1818) **12, 245.
***) Annales de chimie et de physique (1823) **23**, 440 und **24**, 380.

sprochen, so das Gold, das Silber, ferner Palladium, Rhodium, Osmium und selbst das Nickel in geringem Grade. Edmund Davy,*) der Entdecker des Platinschwarz, das er durch Behandeln von schwefelsaurem Platin mit Alkohol erhalten hatte, fand, dass dieser Körper bei gewöhnlicher Temperatur erglühte, wenn er mit Alkohol in Berührung kam. Das schwarze Pulver hielt er für eine eigenthümliche Verbindung von Platin mit Stickstoffoxyd und wenig Sauerstoff. Döbereiner**) gelangte zu dem Schlusse, dass dasselbe ein Platinsuboxydul sein müsse, während es Liebig***) zuerst als metallisches Platin in sehr fein vertheiltem Zustande erkannte. Letzterer erklärte die ausserordentlichen Eigenschaften des Platinschwarz aus der Fähigkeit eine Menge Gasarten einzusaugen und hartnäckig zurückzuhalten. Er zeigte, dass Platinschwarz, welches unter der Luftpumpe vollständig von atmosphärischer Luft befreit worden war, beim plötzlichen Zulassen der Luft bis zum Glühen erhitzt wurde, sodass das Papier, worin das Pulver eingewickelt war, verbrannte. Brachte man es nun in Berührung mit Aetherdampf, so entzündete sich derselbe. Döbereiner †) beobachtete, dass Platinmohr in Knallgas sich bis zur Weissgluth erhitzte, worauf das Gasgemisch mit Heftigkeit explodirte, ferner, dass Platinmohr beim Trocknen an der Luft sein 200 bis 250faches Volum Sauerstoffgas aufnehme††) und folgerte daraus, dass die energischen Verbrennungserscheinungen, welche dieser Körper hervorzurufen im Stande war, von dem in demselben verdichteten Sauerstoffgas und von der Sauerstoffsaugenden Kraft des Platinmohrs herrühren müsse.†††) Döbereiner gab ihm aus diesem Grunde den Namen Oxyrrhophon. Aether in Berührung mit Platinmohr verbrannte mit einer nur im Dunkeln wahrnehmbaren Flamme, deren Temperatur 90^0 Reaumur betrug. Dieselbe wirkte nicht zündend auf verbrennliche Substanzen, war aber selbst sehr entzündlich, da sie bei Annäherung einer brennenden Kerze augenblicklich in eine hochlodernde Flamme verwandelt wurde. Wasserstoffgas und Alkohol entzündeten sich, wenn sie mit dem trockenen Pulver in Contact kamen, Ameisensäure und Oxalsäure lieferten Kohlensäure. §)

*) Philosophical Transactions 1820 pag. 108,
) Magazin für Pharmacie (1823) **2, 54.
***) Poggendorff's Annalen (1829) **17**, 101.
†) Schweiger's Journal für Chemie und Physik (1831) **63**, 464.
††) Poggendorff's Annalen (1834) **31**, 512.
†††) Poggendorff's Annalen **36**, 458.
§) Ibid., pag. 308.

In dieser Art waren später noch viele Beobachtungen gemacht worden, was mich in meiner Ansicht, bezüglich der Anwendbarkeit des Platins zur Vermittelung der vollständigen Oxydation der Kohlenstoffverbindungen nur bestärken konnte: Wenn man nämlich die Verbrennung derselben in der Weise ausführte, dass man sie im Sauerstoffstrome erhitzte und die entwickelten flüchtigen Producte, zusammen mit dem überschüssigen Sauerstoffgase, über metallisches Platin von mässig hoher Temperatur leitete. Da die Wirksamkeit des Platins hierbei nur eine Folge seiner ausgesprochenen Neigung Sauerstoffgas in grösserer Menge auf seiner Oberfläche zu verdichten, sein konnte, welchen es in Berührung mit den organischen Producten an diese abgab und durch den nachströmenden Sauerstoff wieder ersetzte, so musste die angewandte Verbrennungsröhre nach dem Versuch in demselben Zustande sein wie vorher, man war also in den Stand gesetzt in einer und derselben Verbrennungsröhre, ohne weitere Vorbereitungen vor jedem einzelnen Versuche, eine beliebige Anzahl Verbrennungen hintereinander auszuführen.

Einleitende Versuche.

Bei einigen Versuchen mit chemisch reinem Rohrzucker war ich in der That so glücklich, sofort genaue Resultate zu erhalten. Die Verbrennungen geschahen in einer 35 bis 40 Cm. langen, 1,3 Cm. weiten Röhre von schwer schmelzbaren Glase, welche bei A (Fig. 1, Taf. I.), wo sich die gewogenen Absorptionsapparate anschlossen, zu einer offenen, an der Mündung etwa 0,4 Cm. weiten Spitze ausgezogen war. Bei D trat der Sauerstoffstrom ein; a bezeichnen Asbestpfropfen, welche der Reinlichkeit halber mit Platinblech umwickelt waren. Der Theil B der Verbrennungsröhre war von einem Knäuel von sehr feinem Platindraht ausgefüllt, C enthielt Platinschwarz und zwar war die Röhre über ihren ganzen Querschnitt damit angefüllt, G war bestimmt zur Aufnahme des Schiffchens mit der zu analysirenden Substanz. Von aussen war die Verbrennungsröhre bei B und C 3- bis 4fach mit gewöhnlichem Eisen

drahtnetz umwickelt, bei G aber lag dieselbe nur in einer Rinne von doppeltem Drahtnetz, so dass man im Stande war den Gang der Verbrennung mit dem Auge zu verfolgen. Durch Beobachtung dieser Vorsichtsmaassregeln war es mir möglich in einer und derselben Glasröhre mehr als 30 Verbrennungen auszuführen. Dieselbe hatte ihre Gestalt gar nicht geändert und war schliesslich in noch ganz brauchbarem Zustande. Um die Kautschukverbindungen vor allzu grosser Hitze zu schützen, waren an passenden Stellen Ofenschirme angebracht, wie dies in Fig. 1 (auf Taf. I.) angedeutet ist. Getragen wurde die Verbrennungsröhre durch eine stabile Vorrichtung aus Eisenblech. (Fig. 2, auf Taf. I.)

Nachdem das Schiffchen mit der gewogenen Substanz in die Röhre eingeführt und die Absorptionsapparate mit Hülfe von Kautschukröhrchen luftdicht angepasst waren, fing ich an einen mässig raschen Sauerstoffstrom durch den Apparat streichen zu lassen, so etwa dass 2 bis 3 Gasblasen in der Secunde aus den Liebig'schen Kugeln austraten. Zu gleicher Zeit wurden bei B die drei zweckmässig auf einem gemeinschaftlichen Fusse stehenden Bunsen'schen Brenner angezündet. Dann begann ich von E ausgehend die Substanz vorsichtig zu erhitzen und rückte in dem Maasse als die Verbrennung fortschritt den Brenner in der Richtung des Pfeils weiter, bis er schliesslich hart neben den drei anderen Brennern stand. Der Zucker schmolz zunächst, dann fand Zersetzung statt unter Abscheidung von Kohle und Ausstossung dichter Dämpfe, welche theilweise in dem kälteren Theil C der Röhre wieder condensirt wurden, endlich verbrannte die abgeschiedene Kohle unter Funkensprühen. Nach vollendeter Zersetzung wurden die Flammen ausgelöscht und schliesslich Luft durch den Apparat gesaugt, bis der darin enthaltene Sauerstoff vollständig wieder durch Luft ersetzt war. Wurde die Zeit gerechnet vom Anzünden der Brenner bei B bis zum Abnehmen der Absorptionsapparate, so nahm die Verbrennung von etwa 0,3 Grm. Zucker $1^1/_2$ bis 2 Stunden in Anspruch.

Zur Analyse war chemisch reiner Rohrzucker verwandt worden, den ich vorher bei 100^0 C. getrocknet hatte. Fünf direct nach einander ausgeführte Verbrennungen ergaben folgende Zahlen:

0,3207	Grm.	Zucker	lief.	0,4928	Grm.	Kohlensäure	u.	0,1893 Grm. Wasser
0,2914	«	«	«	0,4516	«	«	«	0,1699 « «
0,3276	«	«	«	0,5052	«	«	«	0,1916 « «
0,3406	«	«	«	0,5246	«	«	«	0,2006 « «
0,3300	«	«	«	0,5105	«	«	«	0,1928 « «

Hieraus folgte für die procentische Zusammensetzung des Zuckers:

	gefunden					berechnet aus der Formel
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_{12} H_{22} O_{11}$
Kohlenstoff	41,91	42,26	42,06	42,01	42,19	42,10
Wasserstoff	6,52	6,48	6,50	6,54	6,49	6,43
Sauerstoff	51,57	51,26	51,44	51,45	51,32	51,47
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Nach demselben Verfahren wurde nun chemisch reines, bei 158,5° C. getrocknetes Aurin analysirt. Es war von demselben, welches Dale und Schorlemmer*) beschrieben haben, ich verdankte es der Güte meines verehrten Lehrers, des Herrn Professor Schorlemmer. Hierbei wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,2241 Grm. Aurin lief. 0,6517 Grm. Kohlens. u. 0,1005 Grm. Wasser
II. 0,2246 « « « 0,6543 « « « 0,1012 « «
III. 0,3350 « « « 0,9707 « « « 0,1449 « «

Es folgte also für die procentische Zusammensetzung des Aurins:

	gefunden			berechnet aus der Formel
	I.	II.	III.	$C_{20} H_{14} O_3$
Kohlenstoff	79,31	79,44	79,03	79,47
Wasserstoff	4,98	5,00	4,81	4,64
Sauerstoff	15,71	15,58	16,16	15,89
	100,00	100,00	100,00	100,00.

In anderen Fällen erhielt ich indessen nach diesem Verfahren unbrauchbare Resultate, so bei der Verbrennung von Naphtalin, Heptan und Cymol. Es war unmöglich die Temperatur bei C (Fig. 1) genügend zu mässigen und deshalb ging die Verflüchtigung der Substanz oft so rasch von Statten, dass das Platinschwarz an einigen Stellen in heftiges Glühen gerieth und fast alles Gas in den Liebig'schen Kugeln absorbirt wurde, während zu gleicher Zeit ein beträchtlicher Theil der Substanz unzersetzt in das Chlorcalciumrohr überdestillirte.

Da mir nun vor Allem darum zu thun war, überhaupt positive Resultate zu erzielen, so bediente ich mich bei der Analyse des Cymols einer längeren Verbrennungsröhre (s. Taf. I., Fig. 3). Der Theil B enthielt

*) Journal of the chemical Society [2] **11**, 434.

wieder das Platindrahtknäuel, C dagegen kleine Stückchen Platinblech. Dem Drahte, sowohl als dem Blech war Platinschwarz (etwa 30 Grm. im Ganzen) zugemischt. D war bestimmt zur Aufnahme des Glasröhrchens mit dem Cymol. Ueber dem Brenner F befand sich ein Stück Eisenblech, dessen Breite etwa 5 Ctm. betrug und dessen Länge aus der Figur ersichtlich ist. Bei B war die Röhre von aussen 3- bis 4fach mit Eisendrahtnetz umwickelt, der übrige Theil lag nur in einer Rinne von doppeltem Drahtnetz. Getragen wurde die Verbrennungsröhre ähnlich wie oben.

War alles soweit vorbereitet, dass die Verbrennung beginnen konnte, so regulirte ich zunächst den Sauerstoffgasstrom wie bei den vorigen Versuchen und zündete die 3 Brenner bei B an. Dann wurde das Cymol aus dem Glasröhrchen abdestillirt, indem ich den Brenner bei E anzündete und nach und nach in der Richtung des Pfeils bis gegen D hin fortrückte. Diese Operation verlangte gar keine besondere Aufmerksamkeit, denn direct hinter den beiden Ofenschirmen im Theile C der Röhre wurden fast alle Dämpfe wieder condensirt und von dem Platinschwarz aufgesogen. Nun begann ich bei F ganz gelinde zu erhitzen und gab keine stärkere Hitze bis das Platinschwarz nur noch in der Mitte des Theils C feucht erschien. Das schützende Eisenblech wurde dann entfernt und die Verbrennungsröhre der directen Einwirkung des Brenners F ausgesetzt, so zwar, dass die Röhre im Anfange nicht von der Flammenspitze berührt wurde. Nahm ich das Eisenblech zu früh weg, so beobachtete ich oft äusserst heftige Verbrennungserscheinungen. Das Platinschwarz gerieth theilweise in heftiges Glühen und fast alles entwickelte Gas wurde in den Liebig'schen Kugeln absorbirt, während gleichzeitig beträchtliche Mengen Substanz der vollständigen Zersetzung entgingen. Gegen das Ende der Verbrennung wurde stärker erhitzt, der Brenner F in der Richtung des Pfeils nach und nach bis B vorgerückt und schliesslich Luft durch den Apparat gesaugt.

Hiernach wurden folgende Resultate erhalten:

0,3035	Grm.	Cymol lief.	0,9935	Grm.	Kohlensäure u.	0,2953	Grm.	Wasser
0,2142	«	« «	0,6986	«	« «	0,2057	«	«
0,2699	«	« «	0,8856	«	« «	0,2611	«	«
0,2181	«	« «	0,7123	«	« «	0,2100	«	«

Es folgte also für die procentische Zusammensetzung des Cymols:

	gefunden				berechnet aus der Formel
	I.	II.	III.	IV.	$C_{10} H_{14}$
Kohlenstoff	89,28	88,9	89,49	89,07	89,55
Wasserstoff	10,81	10,67	10,75	10,70	10,45
	100,09	99,57	100,24	99,77	100,00.

Diese Resultate zusammengenommen mit den früher erhaltenen, liessen mir kaum einen Zweifel mehr bezüglich der allgemeinen Anwendbarkeit des beschriebenen Verfahrens. Es handelte sich nun nur noch darum demselben grössere Sicherheit zu geben, es möglichst zu vereinfachen, die Menge des die Oxydation vermittelnden Platins auf ein Minimum zu beschränken und die Einrichtung der Verbrennungsröhre geeignet zu modificiren, im Falle die zu analysirenden Substanzen Chlor, Brom, Stickstoff, Schwefel oder andere Elemente enthielten.

Mit diesem Ziel im Auge habe ich diese Untersuchungen später wieder aufgenommen und es ist mir nun in der That gelungen ein Verfahren aufzustellen, welches nicht allein die quantitative Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts aller organischen Substanzen auszuführen gestattet, sondern gleichzeitig auch wegen seiner grösseren Einfachheit und der ausserordentlichen Genauigkeit der zu erzielenden Resultate, jedenfalls den Vorzug vor der allgemein üblichen Methode mit Kupferoxyd verdient.

Allgemeine Beschreibung der Apparate.

Zur Entwickelung des Sauerstoffgases, welches ich während der Verbrennung aus einem grossen Gasometer von etwa 30 Liter Rauminhalt ausströmen lasse, dient ein ebenso zweckmässiger wie einfacher Apparat, welcher hier deshalb kurz beschrieben werden soll, da derselbe weder im Giessener Laboratorium noch hier in Tübingen bekannt war, ich also annehmen muss, dass derselbe noch nicht die allgemeine Anwendung findet, die er vermöge seiner Leistungsfähigkeit verdient. Ich brachte denselben vor einiger Zeit aus England, woselbst er zur Entwickelung von Sauerstoffgas in Theatern und dergleichen Räumlichkeiten vielfach

benutzt wird, mit herüber und habe darin sämmtlichen im Verlaufe dieser Untersuchung consumirten Sauerstoff dargestellt. Der Apparat (Fig. 4, 5 und 6 auf Taf. I.) besteht aus einer oben offenen Kapsel K, welche mittelst der Schraube S durch den Deckel d verschlossen werden kann.

Will man mit Hülfe dieses Apparats Sauerstoffgas entwickeln, so bringt man etwa 100 Grm. der bekannten Sauerstoffmischung (90 Theile chlorsaures Kali auf 10 Theile Braunstein) in die Kapsel, setzt den Deckel auf und verschliesst die Kapsel luftdicht, indem man die Schraube S fest anzieht und die Fugen des Deckels mit Gyps verkittet. Wird nun ein kräftiger Dreibrenner unter die Kapsel gestellt und das Gasableitungsrohr S durch einen Gummischlauch mit dem Gasometer in Verbindung gesetzt, so ist man in den Stand gesetzt in kaum 5 Minuten mehr als 30 Liter Sauerstoffgas aufzusammeln.

Als Sauerstoffüberträger dient jetzt immer eine Mischung von Platinschwarz mit Asbest, welche im Folgenden mit dem Namen Platin-Asbest bezeichnet werden soll. Derselbe wird bereitet indem man eine bestimmte Menge Platinschwarz mit einer genügenden Quantität feinzerschnittenen wolligen Asbestes in ein Präparatenglas bringt, den eingeschliffenen Glasstopfen aufsetzt und nun tüchtig umschüttelt. Man erhält so eine dunkelgraue, faserige, lockere Masse, welche ohne viel Platin zu enthalten, dennoch eine sehr grosse metallische Oberfläche darbietet und bei noch so langer Benutzung ihre Wirkungsfähigkeit unverändert beibehält. Dieser Platin-Asbest wird nun in die Verbrennungsröhre eingefüllt und dort durch Asbestpfropfen, welche der Reinlichkeit halber mit dünnem Platinblech oder wegen der grösseren Billigkeit mit Silber blech umwickelt sind, in einer bestimmten Lage festgehalten. Die Stellung dieser Pfropfen ist je nach der Natur der zu analysirenden Substanz eine verschiedene. Dieselben sind im Folgenden immer mit a bezeichnet. Der Raum zwischen a_1 und a_2 (Fig. 7 auf Taf. I.) ist zur Aufnahme des Schiffchens oder Glasröhrchens mit der Substanz bestimmt. Die Stopfen müssen sich mit einiger Strenge in der Verbrennungsröhre verschieben lassen und können ziemlich fest schliessen, nur darf der mit a_2 bezeichnete Pfropf keine cylindrische Form haben. In diesem Falle kann nämlich bei der Verbrennung von Substanzen, welche entweder bei hoher Temperatur unzersetzt sublimiren, oder überhaupt Sublimate liefern, im Innern der Verbrennungsröhre leicht Verstopfung eintreten dadurch, dass die sublimirenden Producte sich rund um a_2 anlagern. Will man

dann den Gasstrom wieder in Gang bringen, so muss man direct bei a_2 erhitzen, was leicht zu heftigen Verbrennungserscheinungen und Verpuffungen Anlass giebt. Diesen Eventualitäten geht man vollständig aus dem Wege, wenn man a_2 eine prismatische Form giebt, (s. Fig. 8 auf Taf. I.) so dass fast nur die parallelen Kanten des Prisma's die Glaswand berühren. Bei der Verbrennung von halogenhaltigen Substanzen empfiehlt es sich diesen Pfropf mit Platinblech und nicht mit Silberblech zu umwickeln, denn letzteres wird durch den Gebrauch sehr bald stark zerfressen, was eine oftmalige Erneuerung der Silberblechhülle erfordert.

In dem Raume zwischen a_1 und a_2 scheidet sich bei der Verbrennung vieler Substanzen an der inneren oberen Wandung durch den untergestellten Brenner schwer oxydirbare Kohle aus, welche jedoch mit Leichtigkeit entfernt werden kann durch gleichzeitiges Auflegen eines kleinen Drahtnetzes auf die Verbrennungsröhre.

Die speciellere Einrichtung der Verbrennungsröhre soll in jedem besonderen Falle weiter unten eingehender beschrieben werden. Die innere Weite derselben betrage immer 1,3 bis 1,5 Ctm. Ich halte mich ziemlich streng an diese Dimension, da dadurch einerseits eine zweckmässige Erhitzung der Röhre ermöglicht wird, während andererseits die Gase langsamer in der Längsrichtung der Röhre vorwärts schreiten, als dies in engeren Röhren der Fall ist.

Die Verbrennungsröhre ist immer am einen Ende zu einer offenen Spitze ausgezogen, deren Mündung dieselbe Weite hat, wie der Theil des gewogenen Chlorcalciumrohrs, welcher hier mit Hülfe eines dickwandigen Kautschukröhrchens in der Weise luftdicht befestigt wird, dass sich die Kanten der Mündungen eben berühren. Durch die Erfahrung hat sich diese Einrichtung als sehr zweckmässig erwiesen. Das Chlorcalciumrohr lässt sich leicht anpassen und abnehmen und durch ein kleines Stückchen Glasstab kann man dann die Verbrennungsröhre sofort luftdicht verschliessen. Am anderen Ende wird die Verbrennungsröhre mittelst eines durchbohrten Kautschukstopfens, durch dessen Bohrung ein Glasröhrchen gesteckt ist, verstopft und kann hierdurch sowohl mit einem Luft, als mit einem Sauerstoff enthaltenden Gasometer in Verbindung gesetzt werden.

Der Wasch- und Trocken-Apparat, den die Gase vor dem Eintreten in die Verbrennungsröhre passiren müssen, bestand anfangs aus einer etwa 60 Ctm. langen, 3 Ctm. weiten Glasröhre, die, mit Chlorcalcium gefüllt, auf der einen Seite mit der Verbrennungsröhre, auf der anderen Seite mittelbar durch einen Liebig'schen Kugelapparat mit dem be-

treffenden Gasometer in Verbindung gebracht werden konnte. Die Röhre wurde in aufrechter Stellung gehalten und waren die mit Kalilauge gefüllten Liebig'schen Kugeln am oberen Ende mittelst eines durchbohrten Korks und Siegellack luftdicht eingepasst. Um Zeit zu sparen bediene ich mich neuerdings zweier solcher Wasch- und Trockenapparate neben einander und ist der eine derselben mit dem Luftgasometer, der andere mit dem Sauerstoffgasometer verbunden. Auf der anderen Seite können sie jeder für sich durch Glashähne α und β (s. Fig. 9 auf Taf. I.) verschlossen, sowie jeder für sich durch jeweiliges Oeffnen dieser Hähne durch Vermittelung eines T-förmigen Rohres mit der Verbrennungsröhre in Verbindung gebracht werden. Das Kautschukröhrchen, welches den dritten Schenkel des T-Rohrs mit der Verbrennungsröhre verbindet, ist mit einem Schraubenquetschhahn b versehen, welcher die Geschwindigkeit des Gasstromes während der Verbrennung sehr bequem zu reguliren gestattet. Ist die eigentliche Verbrennung zu Ende, so schliesst man den Glashahn α des Sauerstoff-, Wasch- und Trocken-Apparates und öffnet den bis dahin geschlossenen Glashahn β des anderen Apparates, der mit dem Luftgasometer communicirt. Es ist dann nur der Sauerstoff, welcher in der Verbrennungsröhre und den Absorptions-Apparaten enthalten ist, durch atmosphärische Luft zu ersetzen, während man bei Anwendung von nur einer Trockenröhre ausserdem noch den in letzterer befindlichen Sauerstoff durch den ganzen Apparat zu schleppen hatte. Die Einrichtung der Wasch- und Trockenapparate hat sich im Verlaufe dieser Untersuchung als eine äusserst zweckentsprechende erwiesen. Ausser den schon erwähnten vortheilhaften Seiten haben dieselben die angenehme Eigenschaft grosser Dauerhaftigkeit. Das Chlorcalcium in der Trockenröhre bedarf kaum der Erneuerung. Die Kalilauge in den Liebig'schen Kugeln habe ich nur einmal durch frische ersetzt, nicht etwa in Folge unangenehmer Erfahrungen, sondern nur um ganz sicher zu gehen. Eine Undichtheit wurde nur ein einziges Mal an dem einen dieser Apparate bemerkt, welchem Uebelstande aber sofort abgeholfen war, als ich das Siegellack am oberen Ende der Röhre nochmals zum Schmelzen erhitzt hatte.

Zwei Kasten aus Eisenblech dienen als Verbrennungsofen. Der eine derselben (Fig. 10 auf Taf. I.) enthält drei Bunsen'sche Brenner auf einem gemeinschaftlichen Fusse. Die Flammen werden durch einen Hahn e regulirt und durch einen Schornstein vor äusserem Zug geschützt, wie dies in der Figur durch die Striche α β angedeutet ist. In dem

anderen Kasten (Fig. 11 Taf. I.) befindet sich ein beweglicher Brenner mit vierkantigem Fusse, der sich in einem Schlitten vorwärts und rückwärts schieben lässt. Je nachdem man eine längere oder kürzere Verbrennungsröhre anwendet, stellt man die beiden Kasten näher oder entfernter hintereinander auf. Die eine Wand des in Taf. I. Fig. 11 dargestellten Kastens ist in der Weise durchbrochen, dass man den einzelnen Brenner E aus dem Kasten hinaus bis nach C hin schieben kann. (Fig. 12 auf Taf. I.) Alles Uebrige ist aus den Figuren klar, die Dimensionen sind in Centimetern angegeben.

Ganz am Schlusse dieser Arbeit habe ich mich eines etwas anders construirten Verbrennungsofens bedient. Derselbe mag hier kurz beschrieben werden, da er sich in der Anwendung als sehr zweckentsprechend erwiesen hat und beim Arbeiten mancherlei Vorzüge vor den in Fig. 10 und 11 erläuterten Kasten darbietet. Seine Construction ist aus der perspectivischen Ansicht Fig. 1 auf Taf. II. zu ersehen. Die Dimensionen sind in Ctm. ausgedrückt in Fig. 2 auf Taf. II. angegeben, sofern sie nicht mit den entsprechenden der oben beschriebenen Kasten übereinstimmen. Die Schirme s_1, s_2, s_3 und s_4 kann man abnehmen, wie dies in Fig. 1 auf Taf. II. bei s_2 angedeutet ist. Vor Anstellung der Verbrennung entfernt man die Schirme, legt die Verbrennungsröhre von oben in den Ofen und steckt die Schirme nach Bedarf auf. s_1 soll das, die Verbrennungsröhre mit dem Chlorcalciumrohr verbindende Kautschukröhrchen vor allzu grosser Hitze schützen, s_2 und s_3 die Wirkung der von den 3 Brennern ausgehenden strahlenden Wärme auf den Theil r t der Verbrennungsröhre mildern. Der Brenner b, welcher sich durch einen besonderen Hahn h abschliessen lässt, (Fig. 1 auf Taf. II.) wird erst am Schlusse der Verbrennung angezündet und hat den Zweck etwa in dem Raum q r der Verbrennungsröhre abgeschiedene schwerverbrennliche Kohle vollständig in Kohlensäure überzuführen. Auch der in einem Schlitten verschiebbare Brenner ist mit einem besonderen Hahn h versehen.

Dem Verbrennungsofen gebe ich neuerdings eine geneigte Stellung (Fig. 1 Taf. II.), indem ich ihn auf ein keilförmig abgehobeltes Brett stelle. Es erscheint die Beobachtung dieser Vorsichtsmassregel aus naheliegenden Gründen, insbesondere bei der Verbrennung von schwerflüchtigen Flüssigkeiten gerathen.

Es empfiehlt sich eine frisch hergerichtete Verbrennungsröhre oder eine solche, welche längere Zeit nicht benutzt worden, vor dem Gebrauche

im starken Luftstrom auszutrocknen, was ohne Zeitverlust geschehen kann, wenn man diese Operation gleichzeitig mit den vor jeder Analyse auszuführenden Wägungen vornimmt. Um hierbei, sowie bei Anstellung der eigentlichen Verbrennung, die Röhre vor allzu plötzlichen Temperaturveränderungen zu schützen, ist es zweckmässig dieselbe da, wo die drei Brenner stehen, drei- bis vierfach mit Eisen- oder besser noch mit Messingdrahtnetz zu umwickeln, während der andere Theil derselben, um zu gleicher Zeit die Erzeugung einer genügend hohen Temperatur zu ermöglichen, nur in einer Rinne von doppeltem Drahtnetz ruht. Diese Vorrichtung gestattet den Gang der Verbrennung mit dem Auge zu verfolgen und man ist in den Stand gesetzt in einer und derselben Verbrennungsröhre eine grössere Anzahl Analysen auszuführen, ohne dabei Gefahr zu laufen, dass die Röhre zerbreche.

Das Abwägen der zu analysirenden Substanz geschieht ganz in derselben Weise, wie bei dem allgemein gebräuchlichen Verfahren der organischen Elementaranalyse. Bei der Analyse fester Körper ziehe ich den Gebrauch eines Porzellanschiffchens dem eines Platinschiffchens bei Weitem vor, weil man bei der Verbrennung das vollständige Verschwinden aller abgeschiedenen Zersetzungsproducte an dem scharfen Hervortreten der rein weissen Porzellanfarbe mit Sicherheit erkennen kann. Ist die zu verbrennende Substanz aber eine Flüssigkeit, so bediene ich mich zum Abwägen derselben eines Glasröhrchens welches an der einen Seite zugeschmolzen, an der anderen zu einer etwa 6 bis 8 Ctm. langen offenen Spitze ausgezogen ist. (Fig. 3 auf Taf. II.) Man wägt das Röhrchen zunächst leer, erwärmt es und taucht die Spitze in der Flüssigkeit unter, lässt etwas davon aufsaugen, schmilzt die Spitze zu und wägt wieder. Vor der Verbrennung bricht man die Spitze ab und führt das Glasröhrchen, auf einem reinen Porzellanschiffchen liegend, in die Verbrennungsröhre ein. Durch den hellen Hintergrund kann man die Destillation der Flüssigkeit am Anfange des Versuchs sehr deutlich beobachten und viel besser reguliren, als wenn man das Glasröhrchen ohne Weiteres in die Röhre bringt.

Gegen den Gebrauch dieser Glasröhrchen habe ich mehrfach den Einwand hören müssen, dass am Schlusse der Verbrennung immer noch unzersetzte Substanz in denselben zurückbleibe. Wenn man jedoch in Betracht zieht, dass die Capacität eines solchen Röhrchens kaum mehr als 0,3 CC. beträgt und dass dasselbe während der Verbrennung einer Temperatur von mehreren hundert Graden ausgesetzt wird, so findet

man, dass der hieraus entstehende Fehler nur von sehr unwesentlichem Einfluss auf die Resultate der Analyse sein kann. Zudem wird derselbe in geeigneter Weise compensirt durch den Umstand, dass man beim Abwägen der Flüssigkeit die bei der Wägung des leeren Glasröhrchens in demselben enthalten gewesene atmosphärische Luft unberücksichtigt lässt, also jedenfalls schliesslich mehr Flüssigkeit in dem Röhrchen hat, als die, aus der Differenz der Gewichte des Glasröhrchens vor und nach dem Einfüllen der Flüssigkeit, ermittelte Menge.

Auch die bei den folgenden Versuchen angewandten Absorptionsapparate sind dieselben wie die allgemein gebräuchlichen, was aus Fig. 9 auf Taf. I. ersichtlich ist. Das Chlorcalciumrohr C hat eine U-förmige Gestalt, hieran schliessen sich die Liebig'schen Kugeln k an und hieran endlich ein U-förmiges Röhrchen c, welches Chlorcalcium enthält, um die Wasserdämpfe, welche der trockene Gasstrom aus dem Kaliapparat mitreisst, zu condensiren. Der Kugelapparat wird zusammen mit diesem Röhrchen vor und nach der Verbrennung gewogen, während derselben schliesst man, um den Einfluss aller äusseren Feuchtigkeit zu vermeiden, an das letztere Röhrchen noch ein zweites Chlorcalciumrohr r an. (s. Fig. 9 auf Taf. I.) Vor der jedesmaligen Wägung müssen die Absorptionsapparate die Temperatur der Wage angenommen haben, was man bekanntlich dadurch erreicht, dass man dieselben etwa 10 bis 15 Minuten im Wagezimmer stehen lässt. Man verschliesst sie vorher mit Kautschukröhrchen, in welchen kleine Glasstabstückchen stecken. Soll die Wägung vorgenommen werden, so entfernt man die Kautschukröhrchen, trocknet die Apparate mit einem Tuche sorgfältig ab und bringt sie in der üblichen Weise auf die Wage. Während der Wägung nimmt das Gewicht der Apparate gewöhnlich noch um 0,001 bis 0,002 Grm. zu, was von den auf der frisch abgetrockneten Oberfläche sich condensirenden Wasserdämpfen herrührt. Man notire erst dann das Gewicht wenn dasselbe constant geworden, was nach wenigen Minuten der Fall sein wird. Verfährt man auf diese Weise so wird man das Gewicht der Apparate immer unter möglichst gleichen Umständen erhalten, denn der Inhalt derselben erleidet hierbei keine Veränderung. Um dies nachzuweisen habe ich einen Liebig'schen Kugelapparat, nachdem dessen Gewicht bestimmt worden, während $1^3/_4$ Stunden in dem geschlossenen Wagekasten hängen lassen, worauf das nunmehrige Gewicht desselben ermittelt wurde. Es ergab sich eine Gewichtszunahme von 0,0005 Grm. Nach weiteren 16 Stunden hatte das Gewicht desselben um 0,0029 Grm. zugenommen.

Im Folgenden ist mehrfach die zur Ausführung der Verbrennungen verbrauchte Zeit angegeben. Dieselbe ist dabei immer gerechnet von dem ersten Anzünden der 3 Flammen im Verbrennungsofen bis zum Abnehmen der gewogenen Absorptionsapparate. Die in den verschiedenen Figuren beigefügten Dimensionen sind immer in Centimetern ausgedrückt.

I. Analyse der Kohlenstoffverbindungen, welche höchstens Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten.

Praktisches Verfahren

a. Analyse fester Körper, welche nicht unzersetzt flüchtig sind.

Hierbei bedient man sich einer Verbrennungsröhre von etwa 35 Ctm. Länge; sie ist bei A (Fig. 4 auf Taf. II.), wo das gewogene Chlorcalciumrohr angepasst wird, zu einer offenen Spitze ausgezogen. Bei B tritt der Sauerstoffstrom ein; a_1, a_2 und a_3 sind Asbestpfropfen mit Platinblech umwickelt; a_1 soll ein Wegschleudern kleiner Kohlentheilchen während der Verbrennung verhindern. Zwischen a_2 und a_3 befindet sich Platinasbest, welcher 5 Grm. Platinschwarz enthält und zwar ist die Verbrennungsröhre ihrem ganzen Querschnitte nach damit angefüllt. Der Raum zwischen a_1 und a_2 ist zur Aufnahme des Porzellanschiffchens mit der zu analysirenden Substanz bestimmt.

Bei Anstellung der Analyse werden die beiden als Verbrennungsofen dienenden Kasten dicht an einander gerückt, wie dies in Fig. 4 auf Taf. II. durch die verticalen Striche angedeutet ist. Die Röhre, welche vorher im trockenen Luftstrom erhitzt worden und in demselben erkaltet war, wird an der Seite B durch den Schraubenquetschhahn b, an der Seite A mit einem Kautschukröhrchen, in welches ein Stückchen Glasstab gesteckt ist, vollständig verschlossen und so an die Wage gebracht. Hier entfernt man den Stopfen B, nimmt den Asbestpfropfen a_1 und das Glühschiffchen heraus, giebt a_1 wieder in die Röhre und verstopft bei B, worauf das Abwägen der Substanz vorgenommen wird. Ist dies geschehen so öffnet man bei B, nimmt a_3 heraus, führt das Porzellanschiffchen in die Röhre ein, schiebt a_1 nach und verstopft wieder. Dann bringt man die Röhre im Verbrennungsofen in die richtige Lage und verbindet den Gummischlauch C mit dem Wasch- und Trockenapparat, welchen der Sauerstoffstrom zu passiren hat, bevor er durch B in die Röhre eintritt. Nachdem man dann bei A die gewogenen Absorptionsapparate angepasst und sich überzeugt hat, dass alle Verbindungen luftdicht schliessen, fängt

man an, einen nicht zu langsamen Sauerstoffstrom durch die Röhre streichen zu lassen, so etwa, dass 2 Gasblasen in der Secunde die Liebig'schen Kugeln des Waschapparates verlassen. Hierauf zündet man die drei Brenner bei A an, wobei man die Flammen so regulirt, dass ihre Höhe nicht mehr als 4 Ctm. beträgt. Die so erzielte Hitze genügt vollständig in allen Fällen. Dann beginnt man von C ausgehend die Substanz zu erhitzen. Man giebt eine tüchtige Flamme, die noch etwa 2 Ctm. über den oberen Rand der Röhre hinausschlägt und schiebt den Brenner nach und nach in der Richtung des Pfeils weiter, bis er sich schliesslich bei C_1 befindet. Die Stellung dieses Brenners regulirt man zweckmässig so, dass die in dem Schiffchen befindliche Substanz nicht der directen Einwirkung der Flamme ausgesetzt ist, dass vielmehr der den Absorptionsapparaten zugekehrte Flammenrand die letzten Antheile der Substanz in dem Schiffchen eben tangirt. Umgeht man den Gebrauch dieser Vorsichtsmaassregel durch zu ungestümes Erhitzen, so finden leicht plötzliche Dampfentwickelungen und Detonationen statt, wobei oft ein Theil der flüchtigen Zersetzungsprodukte durch die im Innern der Röhre hervorgebrachte Dampfspannung zurück in der Richtung nach B hin destillirt und diese Erscheinungen sind bei der Verbrennung stets störend, wenn sie auch nicht immer beeinflussend auf die zu erzielenden Resultate einwirken.

Ist die eigentliche Verbrennung zu Ende, so wird der Sauerstoff im Apparat wieder durch Luft ersetzt. Man dreht dann das Leuchtgas ab, lässt im Luftstrom erkalten, entfernt die Absorptionsapparate und verschliesst die Röhre bei A mit einem Stückchen Glasstab.

Nach diesem Verfahren habe ich Zucker und Zimmtsäurestyryläther analysirt und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

1) Zucker $C_{12} H_{22} O_{11}$

0,2769 Grm. lief. 0,4270 Grm. Kohlensäure und 0,1623 Grm. Wasser,
0,2881 « « 0,4461 « « « 0,1719 « «

Es folgt also für die procentische Zusamensetzung des Zuckers:

	gefunden		berechnet aus der Formel
	I.	II.	$C_{12} H_{22} O_{11}$
Kohlenstoff	42,06	42,13	42,1
Wasserstoff	6,51	6,63	6,43
Sauerstoff	51,43	51,24	51,47
	100,00	100,00	100,00.

Diese beiden Verbrennungen dauerten je eine Stunde.

2) Zimmtsäurestyrylaether $C_9 H_7 O \{ O$
oder Styracin . . $C_9 H_9 \}$

0,2666 Grm. Styracin lief. 0,8000 Grm. Kohlensäure u. 0,1451 Grm. Wasser,
0,2230 « « « 0,6676 « « « 0,1181 « «
0,2028 « « « 0,6071 « « « 0,1076 « «

Hieraus folgt für die procentische Zusammensetzung des Styracins:

	gefunden			berechnet aus der Formel
	I.	II.	III.	$C_{18} H_{16} O_2$
Kohlenstoff	81,84	81,65	81,72	81,82
Wasserstoff	6,05	5,88	5,89	6,06
Sauerstoff	12,11	12,47	12,39	12,12
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Jede dieser Verbrennungen dauerte etwa $1^1/_2$ Stunde.

b) Analyse von Flüssigkeiten und unzersetzt flüchtigen festen Körpern.

Schon bei der Verbrennung des Styracins sah ich mich genöthigt mit grosser Vorsicht zu operiren, da manchmal grosse Mengen weisser Dämpfe frei wurden. Dann musste zeitweise der einzelne Brenner in der Richtung nach B hin zurückgeschoben werden. Bei zwei Verbrennungen, wo diese Vorsichtsmaassregel nicht genügend beobachtet worden, war die Menge der entwickelten Dämpfe so beträchtlich, dass sie theilweise unzersetzt in das Chlorcalciumrohr eintraten und dann wurde der Kohlenstoffgehalt immer um 1 bis 2 Procent zu niedrig gefunden. Da diese Gefahr bei der Verbrennung der an und für sich unzersetzt flüchtigen Kohlenwasserstoffe noch näher lag, so habe ich mich bei den folgenden Versuchen einer Verbrennungsröhre bedient, wie sie in Fig. 5 auf Taf. II. dargestellt ist.

Die Länge der Verbrennungsröhre beträgt etwa 50 Ctm.; a_1, a_2, a_3, a_4 und a_5 sind mit Platinblech umwickelte Asbestpfropfen. Der Raum zwischen a_5 und a_4 wird durch Platin-Asbest, welcher 5 Grm. Platinschwarz enthält, vollständig ausgefüllt. Zwischen a_4 und a_3 ist die Röhre leer, dagegen befindet sich zwischen a_3 und a_2 wieder Platinasbest, der aber nur etwa 3 Grm. Platinschwarz enthält. Dann folgt die Stelle für das Glühschiffchen oder Glasröhrchen mit der zu analysirenden Substanz und schliesslich der Pfropf a_1. Die Stellung der Kasten ist in der Figur durch verticale Striche bezeichnet.

Hat man die Wägungen in der üblichen Weise ausgeführt, so bringt man das Porzellanschiffchen oder das Glasröhrchen, letzteres auf einem reinen Porzellanschiffchen liegend, nach Abbrechen der zugeschmolzenen Spitze in die Verbrennungsröhre, wobei man die offene Spitze des Röhrchens nach den Absorptionsapparaten richtet, schiebt a_1 nach und verstopft bei B. Hierauf wird die Verbrennungsröhre im Ofen in die richtige Lage gebracht und nun beginnt man, nachdem die gewogenen Absorptionsapparate angepasst sind, einen regelmässigen Sauerstoffstrom durch die Röhre streichen zu lassen. Man regulire denselben wie unter Ia angegeben. Gleichzeitig werden die drei Brenner bei A angezündet, wobei man dafür zu sorgen hat, dass die Höhe der Flammen nicht mehr als 4 Ctm. beträgt. Von E ausgehend erhitzt man nun die Substanz unter Beobachtung derselben Vorsichtsmaassregeln wie unter I a beschrieben und schreitet nach und nach in der Richtung des Pfeils fort bis der Brenner E unter der Mitte des Porzellanschiffchens steht. Die Substanz verflüchtigt sich unzersetzt und verdichtet sich anfangs zum Theil an der oberen Wandung im Innern der Verbrennungsröhre bei a_2; schliesslich sind alle Dämpfe in den Raum zwischen a_2 und a_3 hineindestillirt, wo dieselben fast vollständig wieder condensirt und von dem Platinasbest aufgesogen werden. Diese ganze Operation dauert etwa $^1/_4$ Stunde. Ist Alles aus dem Schiffchen oder Glasröhrchen verschwunden, so giebt man, je nach der Flüchtigkeit der betreffenden Substanz, dem einzelnen Brenner für die nächsten 40 Minuten eine ganz bestimmte Stellung. Bei der Analyse des Naphtalins stelle ich denselben so, dass die Entfernung e (Fig. 6 auf Taf. II.) des äusseren Flammenrandes von dem Pfropf a_2 etwa 0,5 Ctm. beträgt. Für Toluol ist e = 1,5 Ctm., für Xylol e = 1 Ctm. etc. Die Flamme darf ungefähr 2 Ctm. über den oberen Rand der Verbrennungsröhre hinausschlagen.

Nachdem diese 40 Minuten verflossen, ist die Verbrennung gewöhnlich beendet und man kann nun den einzelnen Brenner in der Richtung des Pfeils weiterschieben, um etwa in dem kälteren Theil C der Röhre verdichtetes Wasser nach dem Chlorcalciumrohr zu schaffen. Schliesslich ersetzt man den Sauerstoff in den Apparaten wieder durch Luft, dreht das Leuchtgas ab, lässt im Luftstrome erkalten, entfernt die Absorptionsapparate und verschliesst die Röhre bei A mit einem Stückchen Glasstab.

Nach diesem von dem unter I a beschriebenen wenig verschiedenen Verfahren habe ich Naphtalin, Toluol und Xylol analysirt und dabei folgende Resultate erhalten:

1) Naphtalin $C_{10} H_8$

0,1569 Grm. Naphtalin lief. 0,5384 Grm. Kohlens. u. 0,0882 Grm. Wasser,
0,1833 « « « 0,6301 « « « 0,1018 « «
0,1641 « « « 0,5633 « « « 0,0928 « «

Hieraus folgt die procentische Zusammensetzung des Naphtalins:

	gefunden			berechnet aus der Formel
	I.	II.	III.	$C_{10} H_8$
Kohlenstoff	93,58	93,70	93,63	93,75
Wasserstoff	6,23	6,17	6,28	6,25
	99,82	99,87	99,90	100,00.

Diese Versuche dauerten je $1^1/_4$ Stunde.

2) Toluol $C_6 H_5 . CH_3$

0,1842 Grm. Toluol lief. 0,6161 Grm. Kohlensäure u. 0,1413 Grm. Wasser,
0,2519 « « « 0,8411 « « « 0,1952 « «
0,2402 « « « 0,8020 « « « 0,1872 « «

Es folgt also für die procentische Zusammensetzung des Toluols:

	gefunden			berechnet aus der Formel
	I.	II.	III.	$C_7 H_8$
Kohlenstoff	91,22	91,07	91,06	91,30
Wasserstoff	8,54	8,61	8,66	8,70
	99,76	99,67	99,72	100,00.

Die erste dieser Verbrennungen dauerte $1^1/_4$ die beiden letzten je $1^1/_2$ Stunde.

3) Xylol $C_6 H_4 . (CH_3)_2$

0,2194 Grm. Xylol lief. 0,7248 Grm. Kohlensäure und 0,1924 Grm. Wasser,
0,2554 « « « 0,8419 « « « 0,2266 « «
0,2238 « « « 0,7388 « « « 0,1976 « «

Hieraus folgt die procentische Zusammensetzung des Xylols:

	gefunden			berechnet aus der Formel
	I.	II.	III.	$C_8 H_{10}$
Kohlenstoff	90,10	89,90	90,08	90,57
Wasserstoff	9,70	9,86	9,81	9,43
	99,80	99,76	99,89	100,00.

Jede dieser Verbrennungen dauerte $1^1/_2$ Stunde.

Wenn bei den Analysen des Xylols die gefundenen Zahlen den aus der Formel berechneten nicht genügend nahe kommen, so ist dies nicht etwa der Mangelhaftigkeit der Methode, sondern vielmehr der offenbaren Unreinheit der verbrannten Substanz zuzuschreiben, denn die aus den Ergebnissen der Analyse abgeleiteten Zahlen stimmen unter sich sehr genau und die jeweilige Summe des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts beträgt nahezu 100, welches letztere nicht der Fall sein könnte, wäre die Oxydation eine unvollständige gewesen.

Am besten bedient man sich in allen Fällen, wo erhebliche Mengen leichtflüchtiger Zersetzungsproducte entwickelt werden, einer Verbrennungsröhre wie sie in Fig. 5 auf Taf. II. dargestellt ist. Man hat dann nicht nöthig den Gang der Verbrennung mit besonderer Aufmerksamkeit zu beobachten, was unbedingt erforderlich ist, wenn man einen Körper wie Styracin nach dem unter I a beschriebenen Verfahren analysiren will. Bei Anwendung der längeren Röhre kann man die flüchtigen Zersetzungsproducte einer solchen Substanz verhältnissmässig rasch abdestilliren. Dieselben verdichten sich zwischen a_2 und a_3 (Fig. 5 Taf. II.) und wenn dann Alles aus dem Glühschiffchen oder Glasröhrchen verschwunden ist, giebt man dem einzelnen Brenner eine feste Stellung und überlässt den ganzen Apparat eine Zeitlang sich selbst. Die auf diese Weise zu erzielenden Resultate lassen an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig, wie dies im Vorhergehenden zur Genüge dargethan ist.

Durch spätere Versuche habe ich mich überzeugt, dass die vollständige Oxydation der Kohlenwasserstoffe, sowie die anderer leichtflüchtiger Substanzen nach demselben Verfahren erzielt werden kann mit Anwendung einer Verbrennungsröhre, wie sie in Fig. 7 Taf. II. (S. 46) dargestellt ist, dass man sich also in diesem Falle nicht streng an die in Fig. 5 Taf. II. gegebene Einrichtung der Verbrennungsröhre halten muss. Ich habe im Vorstehenden die letztere beschrieben, weil die mitgetheilten Beleganalysen in einer solchen Röhre ausgeführt worden waren.

II. Analyse der halogenhaltigen Kohlenstoffverbindungen.

Praktisches Verfahren.

Die quantitative Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts der Substanzen, welche Chlor, Brom oder Jod enthalten, lässt sich auf die einfachste Weise ausführen, wenn man folgendermaassen verfährt.

Man bedient sich dabei einer Verbrennungsröhre wie sie in Fig. 7 auf Taf. II. dargestellt ist. a_1, a_2 und a_3 sind mit Platinblech umwickelte Asbestpfropfen. Der Raum zwischen a_2 und a_3 wird durch Platin-Asbest ausgefüllt, welcher 6 bis 8 Grm. Platinschwarz enthält. Mit dem Platin-Asbest liegen mehrere Stücke Silberdraht (etwa 30 Grm. im Ganzen), die in Spiralform gebracht sind, regellos durcheinander, so zwar dass sich von letzteren die grössere Menge in der Nähe der Pfropfen a_3 und a_2 befinden. Alles Uebrige ist aus der Figur und aus dem früher Gesagten klar.

Ist die zu analysirende Substanz flüchtig oder entwickeln sich bei deren Erhitzung im Sauerstoffstrom erhebliche Mengen flüchtiger Zersetzungsproducte, so regulirt man den Gasstrom im Anfange der Verbrennung so, dass in der Secunde etwa 2 Gasblasen aus den Liebig'schen Kugeln des Wasch- und Trockenapparates austreten. Wenn alles aus dem Schiffchen oder Glasröhrchen verschwunden, wird von nun an der Gasstrom etwas langsamer genommen, damit alles Chlor in der Verbrennungsröhre absorbirt werde. Entwickeln sich bei der trockenen Destillation der Substanz nur kleine Mengen flüchtiger Producte, so lässt man den Sauerstoff von Anfang an in dem gemässigteren Tempo durch den Apparat streichen. Im Uebrigen verfährt man bei der Analyse halogenhaltiger Substanzen gerade so wie bei der Analyse anderer Kohlenstoffverbindungen. (s. Ia und Ib)

So lange das Silber noch ziemlich frisch ist, muss die Verbrennungsröhre nach jeder Analyse im Wasserstoffstrom ausgeglüht werden. Man lässt dann im Wasserstoffstrom erkalten, leitet Luft durch, erhitzt wieder und lässt im Luftstrome erkalten. Nun kann eine neue Verbrennung in der Röhre vorgenommen werden. Als ich das Ausglühen im Wasserstoffstrom einmal unterlassen hatte und die Röhre, deren Silber (von einer darin vorher ausgeführten Analyse von Paradichlorbenzol) noch Chlor enthielt, bei der Verbrennung einer neuen Quantität dieser Substanz benutzte, ging eine beträchtliche Menge Substanz unzersetzt über, obwohl ich im Uebrigen gleich vorsichtig wie im vorher-

gehenden Versuche gearbeitet hatte. Es scheint also hauptsächlich die frische metallische Oberfläche des Silbers die Zersetzung der halogenhaltigen Kohlenstoffverbindungen einzuleiten, indem sie das Chlor aus der Substanz herausnimmt, worauf dann erst der Rest durch die oxydirende Wirkung des Platins im Sauerstoffstrom vollständig verbrannt wird, denn im Falle das Platin an und für sich unter diesen Umständen den Kohlenstoff der Substanz vollständig in Kohlensäure, den Wasserstoff vollständig in Wasser überführen würde, so könnte bei ungenügendem Silber höchstens unabsorbirtes Chlor, aber nie unzersetztes Paradichlorbenzol aus der Verbrennungsröhre austreten.

Durch längeren Gebrauch geht die innere Struktur der Silberspiralen unter beträchtlicher Vergrösserung des Querschnitts des Drahts aus einer biegsamen und elastischen in eine spröde über, so dass die Spiralen beim Anfassen leicht zerbrechen. Man füllt dann die einzelnen Stückchen in die Verbrennungsröhre ein, denn die Brauchbarkeit des Silbers zu dem obigen Zwecke wird dadurch in keiner Weise beeinträchtigt, vielmehr ist anzunehmen, dass das sprödere, porösere Metall eine viel energischere Wirkung äussere als das glatte geschmeidige Metall, welch' letzteres jedenfalls eine viel kleinere Oberfläche darbietet.

Setzt man die Silberspiralen vor dem erstmaligen Einfüllen in die Verbrennungsröhre in einem starken Chlorstrome einer mässigen Glühhitze aus und reducirt man hierauf das entstandene Chlorsilber im Wasserstoffstrom, so wird der Uebergang aus der biegsamen Modification des Silbers in die spröde und poröse sehr viel rascher erfolgen. Wahrscheinlich wird man dann in einer und derselben Verbrennungsröhre mehrere Analysen hinter einander ausführen können, ohne dieselbe jedesmal wieder im Wasserstoffstrom ausgeglüht zu haben. Versuche, welche hierüber directen Aufschluss geben sollen, gedenke ich späterhin anzustellen und werde dann Gelegenheit nehmen die Resultate derselben mitzutheilen.

Es sei hier nur der Analyse des Paradichlorbenzols Erwähnung gethan. Dieser Körper schien von vornherein ganz vorzugsweise geeignet, um als Prüfungsmaterial für die Anwendbarkeit des neuen Verfahrens zu dienen. Das Paradichlorbenzol sublimirt unzersetzt, es enthält nahezu 50 Procent Chlor und keinen Sauerstoff.

Die Substanz wurde im Porzellanschiffchen abgewogen und nun im Sauerstoffstrom abdestillirt, wobei ich gerade so verfuhr wie bei der Verbrennung des Naphtalins (S. 43). Es sublimirten zunächst farblose

nadelförmige Kryställchen, welche sich zum Theil an der inneren oberen Wandung der Verbrennungsröhre zwischen a_1 und a_2 ansetzten. Dieselben verflüchtigten sich nach und nach wieder und wurden nun von dem Platin-Asbest in der Nähe von a_2 verdichtet. Nach etwa 15 bis 20 Minuten war Alles aus dem Schiffchen verschwunden. Ich stellte jetzt den einzelnen Brenner für etwa 10 Minuten so, dass e = 1 Ctm. (s. Fig. 6 auf Taf. II.) und dann während der folgenden 30 bis 40 Minuten so, dass e = 0. Nach Verlauf dieser Zeit wurde der Brenner nach und nach bis C vorgerückt und schliesslich der Sauerstoff in den Apparaten wieder durch Luft ersetzt und im Luftstrome erkalten lassen. Jede dieser Verbrennungen dauerte $1^1/_2$ bis $1^3/_4$ Stunde. Es wurden folgende Resultate erhalten:

0,2890 G. Paradichlorbenzol lief. 0,5172 G. Kohlens. u. 0,0723 G. Wasser,
0,2172 « « « « 0,3915 « « « 0,0543 « «.

Hieraus folgt die procentische Zusammensetzung des Paradichlorbenzols:

	gefunden		berechnet aus der Formel
	I.	II.	$C_6 H_4 Cl_2$
Kohlenstoff	48,81	49,16	49,01
Wasserstoff	2,78	2,78	2,72
Chlor	—	—	48,27
			100,00.

Es lag nahe mit dem jedesmaligen Ausglühen der Verbrennungsröhre im Wasserstoffstrom eine directe quantitative Chlorbestimmung zu verbinden. Gelang dies, so war man in den Stand gesetzt in einer und derselben Menge Substanz den Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor zu ermitteln. Ich liess deshalb beim Ausglühen der Röhre nach der Beendigung der oben angeführten 2. Analyse des Paradichlorbenzols die im Wasserstoffstrom übergehenden Gase durch einen Will-Varrentrapp'schen Apparat streichen, welcher mit einer Lösung von chemisch reinem Kaliumcarbonat gefüllt war. Die Flüssigkeit wurde nachher in ein Becherglas gebracht, mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitratlösung ausgefällt. Ich erhielt schliesslich 0,4056 Grm. Chlorsilber und 0,0069 Grm. metallisches Silber, woraus zu folgern war, dass 0,2172 Grm. Paradichlorbenzol 0,1027 Grm. Chlor enthalten. Hieraus

ergab sich der Chlorgehalt des Paradichlorbenzols in Procenten zu 47,29, während die Zahl 48,27 dem aus der Formel berechneten Chlorgehalt entspricht.

Sollte es mir späterhin gelingen der beschriebenen Operation die Sicherheit einer Methode zu geben, so werde ich dann darüber berichten.

III. Analyse der Kohlenstoffverbindungen, welche Elemente der Stickstoffgruppe enthalten.

Allmähliche Entwickelung des praktischen Verfahrens.

Bezüglich ihres Verhaltens bei der Oxydation durch Verbrennung, kann man die stickstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen eintheilen in zwei grosse Classen nämlich:

1) in solche, welche den Stickstoff in directer Verbindung mit Sauerstoff und
2) in solche, welche den Stickstoff als Ammoniakrest enthalten.

Zu der ersteren Classe gehören vor Allem die Nitrokörper, ferner die Aether der salpetrigen und der Salpetersäure u. a. m. Diese Substanzen haben Neigung beim Erhitzen zu detoniren und liefern bei der Verbrennung beträchtliche Mengen braunrother Dämpfe, welche aus Stickstoffoxyden bestehen. Zu der zweiten Classe rechnen wir alle die Verbindungen, welche den Stickstoff in directer Verbindung mit Kohlenstoff und höchstens noch mit Wasserstoff enthalten. Hierher gehören die Amine der Kohlenwasserstoffe, die Säureamide, die Imide, die Nitrile, die Derivate des Harnstoffs, die meisten Cyanverbindungen u. a. m. Diese Substanzen lassen bei der Verbrennung mit Sauerstoff, gerade so wie das Ammoniak, ihren Stickstoff im freien Zustande auftreten, während gleichzeitig nur minimale Mengen von salpetersaurem und salpetrigsaurem Ammoniak entstehen. Demnach war zu erwarten, dass man sich zur Analyse der letzteren Substanzen der unter I beschriebenen Methoden mit Erfolg bedienen könne und diese Erwartung fand sich bis zu einem gewissen Grade durch den Versuch bestätigt, so bei der Analyse der wasserstoffreichen und gleichzeitig sauerstoffarmen Körper dieser Gruppe.

Die Analyse des Harnstoffs hatte z. B. folgende Resultate ergeben:

0,4171 Grm. Harnstoff lief. 0,3071 Grm. Kohlens. u. 0,2576 Grm. Wasser,
0,3100 « « « 0,2279 « « « 0,1872 « «

Hieraus folgt für die procentische Zusammensetzung des Harnstoffs:

	gefunden		berechnet aus der Formel
	I.	II.	$CO(NH_2)_2$
Kohlenstoff	20,08	20,05	20,00
Wasserstoff	6,86	6,71	6,66
Sauerstoff	—	—	26,67
Stickstoff	—	—	46,67
			100,00.

Die Analyse der Amine der Kohlenwasserstoffe und der Säureamide wird sich also voraussichtlich nach demselben Verfahren mit Erfolg ausführen lassen.

Anders indessen gestaltet sich die Sache bei der Analyse wasserstoffarmer Verbindungen der zweiten Classe. Das Platin selbst bewirkt unter den gegebenen Umständen die Bildung von Stickoxyden, wenn Stickstoff im Entstehungszustande auftritt. Es sei hier nur an die oben erwähnte, schon von Humphrey Davy gemachte Beobachtung erinnert,*) dass eine erhitzte Platinspirale in einem Gemenge von Sauerstoff und Cyangas heftig erglühte und längere Zeit glühend blieb, während gleichzeitig salpetrige Dämpfe sichtbar wurden.

In der That war die zeitweise Bildung rother Dämpfe während der Verbrennung von Körpern wie Parabansäure, Caffeïn u. a. m. kaum zu vermeiden. Dieselben traten dann deutlich erkennbar in die leere Kugel des Chorcalciumrohres ein und wurden theils hier, theils in dem Liebig'schen Kugelapparat absorbirt. In Folge dessen wurde der aus den Gewichtszunahmen der Absorptionsapparate berechnete Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der verbrannten Substanz um ein Beträchtliches zu hoch gefunden. Alle Substanzen dieser Art müssen also mit Anwendung derselben Methode, wie die Nitrokörper analysirt werden.

Die rothen Dämpfe, welche bei der Oxydation der Nitrokörper mittelst Sauerstoff und Platin am ausgezogenen Ende der Verbrennungsröhre austreten, bestehen jedenfalls nur aus Stickstofftetroxyd. Es ist ein Haupterforderniss diese Dämpfe für die Resultate der Analyse unschädlich zu machen. Man erreicht dies entweder durch vollständige Zerlegung derselben in ihre Elemente oder durch vollständiges Zurückhalten derselben in der Verbrennungsröhre mit Hülfe eines geeigneten Absorptionsmittels. Bei Anwendung der Liebig'schen Methode schlägt

*) Siehe S. 27.

man ersteren Weg ein, indem man in der mit Kupferoxyd beschickten Verbrennungsröhre an dem Ende, welches dem gewogenen Chlorcalciumrohr am nächsten steht, eine Rolle von metallischem Kupferblech oder Kupferdrahtnetz vorlegt, welches während der Verbrennung stark zum Glühen erhitzt wird. Die Analysen nach meinem Verfahren müssen aber im Sauerstoffstrom geschehen, das metallische Kupfer würde also in diesem Falle durch den fortwährend darüber streichenden Sauerstoff an seiner Oberfläche sehr bald mit einer Oxydschicht bedeckt werden und daher bedeutend an Wirkungsfähigkeit einbüssen. Andererseits soll die Anwendung einer allzugrossen Hitze vermieden werden, um die Verbrennungsröhre zu schonen. Da mir nun keine Substanz bekannt war, welche unter diesen Umständen die rothen Dämpfe vollständig in ihre Elemente zu zerlegen im Stande wäre, ohne durch freien Sauerstoff selbst oxydirt zu werden, so sann ich auf Mittel und Wege die vollständige Absorption des Stickstofftetroxyds in der Verbrennungsröhre zu ermöglichen, nachdem ich zum Ueberflusse meine Vermuthung, bezüglich der Wirkungsfähigkeit des metallischen Kupfers unter diesen Umständen, durch das Experiment bestätigt gefunden hatte.

Als Absorptionsmittel musste sich in zweckentsprechendster Weise das leicht zersetzbare Hyperoxyd eines schweren Metalls eignen, dessen Oxyd verhältnissmässig beständige Salze bildete. Das Hyperoxyd brauchte den Charakter seiner Sauerstoffatome nur wenig zu ändern um mit Stickstofftetroxyd durch directe Addition salpetersaures Salz zu bilden. Die rothen Dämpfe wurden also voraussichtlich absorbirt, während die gleichzeitig übergehende Kohlensäure ohne Einwirkung blieb. Alle diese Eigenschaften vereinigt in wünschenswerthester Weise das Bleihyperoxyd. Leitet man über diese Substanz einen Strom von Schwefeldioxyd, so entsteht bekanntlich unter Erglühen der Masse Bleisulfat, nach der Gleichung

$$\text{Pb}\,\text{O}_2 + \text{SO}_2 = \text{Pb}\begin{matrix}\text{O}\\\text{O}\end{matrix}\Big\{\,\text{SO}_2.$$

Es war also mit Sicherheit zu erwarten, dass Stickstofftetroxyd auf analoge Weise einwirke, denn

$$\text{Pb}\begin{matrix}\text{O}\\\text{O}\end{matrix} + \text{N}_2\,\text{O}_4 = \text{Pb}\begin{matrix}\text{O}\,\text{NO}_2\\\text{O}\,\text{NO}_2\end{matrix}.$$

In der That sah ich mich in meiner Erwartung nicht getäuscht. Da mir aber im Augenblick kein Bleihyperoxyd zur Verfügung stand, so versuchte ich meinen Zweck zunächst durch Anwendung von Mennige zu erreichen.

Zur Verbrennung des Dinitrobenzols, welches hierbei die grössere Menge seines Stickstoffs als Tetroxyd freiwerden lässt, hatte ich mich in Folge dessen einer Verbrennungsröhre bedient, deren Einrichtung aus Fig. 8 auf Taf. II. ersichtlich ist. a_1, a_2 a_3 waren Asbestpfropfen, mit Silberblech umwickelt. Zwischen a_2 und e befand sich der Platin-Asbest, welcher im Ganzen etwa 7 bis 8 Grm. Platinschwarz enthielt. Der Asbestpfropf e, welcher nicht mit Silberblech umwickelt war, trennte den Platin-Asbest von der etwa 15 Grm. Mennige enthaltenden Asbest-Mennige, welche den Raum zwischen e und a_3 ausfüllte. Die Stellung des Verbrennungsofens ist in der Figur angedeutet. Die Röhre war von Aussen zwischen a_3 und e, ebenso wie zwischen e und C, drei bis vierfach mit Messingdrahtnetz umwickelt und wurde hier während der eigentlichen Verbrennung nicht erhitzt. Erst am Ende des Versuchs trieb ich mit Hülfe einer kleinen Flamme das entstandene Wasser, welches zum grossen Theil zwischen a_3 und e im Innern der Verbrennungsröhre zurückgehalten worden war, nach dem Chlorcalciumrohr. Das Verfahren während der Verbrennung unterschied sich im Uebrigen in keiner Weise von dem für die Analyse der halogenhaltigen Substanzen angegebenen (s. S. 46). Ein Auftreten rother Dämpfe in der leeren Kugel des Chlorcalciumrohrs war dabei nicht bemerkt worden.

Die Verbrennung ergab folgendes Resultat:

0,2649 G. Dinitrobenzol lief. 0,3862 G. Kohlensäure u. 0,0477 G. Wasser.

Berechnete man hieraus die procentische Zusammensetzung des Dinitrobenzols, so wurden für den Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt dieser Substanz viel zu niedrige Zahlen erhalten. Es lag die Vermuthung nahe, dass die Mennige noch etwas Wasser und Kohlensäure, letztere in Form von Bleicarbonat zurückgehalten habe. Ich setzte deshalb die Apparate nochmals zusammen, schob den Kasten mit den 3 Brennern bis a_3 vor und erhitzte nun im Luftstrome mittelst der drei Flämmchen die Stelle der Röhre, welche die Mennige enthielt. Es wurden keine rothen Dämpfe im Chlorcalciumrohr sichtbar und als ich nach dem Erkalten die Absorptionsapparate wegnahm und ihr Gewicht ermittelte ergab es sich, dass das Gewicht des Chlorcalciumrohres noch um 0,0106 Grm. und das des Kaliapparats um 0,0287 Grm. zugenommen hatte. Diese Zahlen zu den entsprechenden obigen Zahlen addirt, führten zu dem folgenden Resultat:

0,2649 G. Dinitrobenzol lief. 0,4149 G. Kohlensäure u. 0,0583 G. Wasser und hieraus folgte für die procentische Zusammensetzung des Dinitrobenzols:

gefunden		berechnet aus der Formel $C_6 H_1 (NO_2)_2$
Kohlenstoff	42,71	42,86
Wassersoff	2,43	2,38
Stickstoff	—	16,67
Sauerstoff	—	38,09
		100,00,

welche Zahlen den richtigen schon sehr nahe kommen.

Um eine annähernde Schätzung der Absorptionsfähigkeit der Mennige, sowie der Menge Stickstofftetroxyd zu gestatten, welche bei der Verbrennung des Dinitrobenzols frei geworden, wurde sofort nach dem soeben beschriebenen Versuch die Stelle der Röhre wo sich die Mennige befand sehr stark erhitzt und die im Luftstrom übergehenden braunrothen Dämpfe in einem gewogenen Kaliapparat absorbirt. Der Letztere hatte schliesslich um 0,0547 Grm. an Gewicht zugenommen, es war also während der Verbrennung etwa ein Drittel alles in dem Dinitrobenzol enthaltenen Stickstoffs als Tetroxyd aufgetreten.

Der Umstand, dass die Mennige leicht merkbare Mengen Kohlensäure zurückhalten kann, bestimmte mich meinem ursprünglichen Plane gemäss Bleihyperoxyd statt der ersteren Substanz anzuwenden. Dasselbe war mittlerweile durch Behandeln von Mennige mit Salpetersäure, öfteres Auswaschen des Niederschlags und Trocknen desselben im Dampfbade dargestellt worden. Die schematische Einrichtung der Verbrennungsröhre war genau dieselbe wie die in Fig. 8 auf Taf. II. erläuterte. Der Raum zwischen e und a_3 enthielt jedoch statt Mennige etwa 20 Grm. Bleihyperoxyd, welches theils in Gestalt kleiner Stückchen theils in Pulverform die Röhre über ihren ganzen Querschnitt ausfüllte. Die Verbrennungsröhre wurde im Luftstrome gut ausgetrocknet, wobei ich die Stelle zwischen e und a_3 von e ausgehend, nach a_3 fortschreitend durch ein kleines etwa 4 Ctm. hohes Flämmchen erhitzte. Nun wurden in ganz derselben Weise wie oben beschrieben zwei Verbrennungen von Dinitrobenzol, direct auf einander folgend ausgeführt. Durch einigermaassen vorsichtiges Erhitzen der Substanz waren Detonationen im Innern der Röhre vermieden worden. Sobald die eigentliche Verbrennung zu Ende, begann ich von e ausgehend durch ein 4 Ctm. hohes Flämmchen das Bleihyperoxyd zu erhitzen und schob den Brenner allmählich weiter bis er bei a_3 stand. Hierbei wurden anfangs beträchtliche Mengen Kohlensäure entwickelt, was vermuthen liess, dass das Bleihyperoxyd noch kleine Mengen Bleioxyd enthalten habe, welches, durch einen Theil der während der Ver-

brennung darüber streichenden Kohlensäure in Carbonat übergeführt, nun wieder zersetzt wurde.

Die zwei Analysen des Dinitrobenzols, von welchen jede zu ihrer Ausführung etwa $1^3/_4$ Stunden Zeit in Anspruch nahm, führten zu folgenden Zahlen:

0,2069 G. Dinitrobenzol lief. 0,3275 G. Kohlensäure u. 0,0403 G. Wasser,
0,2116 « « « 0,3326 « « « 0,0442 « «

Hieraus folgt für die procentische Zusammensetzung dieser Substanz:

	gefunden		berechnet aus der Formel
	I.	II.	$C_6 H_4 (NO_2)_2$
Kohlenstoff	43,08	42,87	42,86
Wasserstoff	2,16	2,32	2,38
Sauerstoff	—	—	38,09
Stickstoff	—	—	16,67
			100,00.

Mit Anwendung derselben Verbrennungsröhre versuchte ich nun das von Herrn Dr. Schulz zuerst dargestellte Dinitrotrichlortoluol*) zu analysiren. Das bei der Verbrennung freiwerdende Chlor sollte von dem Bleihyperoxyd zurückgehalten werden. Jedoch hierbei musste ich wieder erfahren, dass chlorhaltige Substanzen lange nicht so energisch durch Platin und Sauerstoff allein zersetzt werden, als bei gleichzeitiger Gegenwart von metallischem Silber, denn als ich am Schlusse der Verbrennung das Bleihyperoxyd erwärmte, trat an der ausgezogenen Spitze der Verbrennungsröhre ein Sublimat von unzersetzter Substanz auf, dessen Gewichtsmenge dem Augenschein nach allerdings zu unbedeutend war, um die beträchtliche Abweichung des aus den folgenden Zahlen abgeleiteten Kohlenstoffgehalts der Substanz von dem aus der Formel berechneten erklären zu können.

0,2874 Grm. Dinitrotrichlortoluol lieferten nämlich 0,2637 Grm. Kohlensäure und 0,0262 Grm. Wasser. Hieraus folgt für den Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt der verbrannten Substanz in hundert Theilen:

	gefunden;	berechnet aus der Formel $C_6 . (NO_2)_2 Cl_3 . CH_3$
Kohlenstoff	25,00	29,42
Wasserstoff	1,01	1,02.

Dieser Ausfall an Kohlenstoff, beziehungsweise Kohlensäure, musste seine wesentliche Ursache darin haben, dass beim Erhitzen des Bleihyper-

*) Siehe dessen Inaugural-Dissertation Tübingen 1877 S. 29; auch Liebig's Annalen 187, 280.

oxyds nicht vermieden werden konnte, einen Theil desselben zu Oxyd zu reduciren und dass ferner das auf die oben angegebene Weise bereitete Bleihyperoxyd von vornherein merkbare Mengen Bleioxyd enthielt. Wurde dasselbe nun vor der Verbrennung oder am Schlusse derselben im Luftstrome erhitzt, so war es immer eine schwierige Sache eine Temperatur hervorzubringen, welche das Bleicarbonat zersetzte, ohne das Hyperoxyd in Oxyd zu verwandeln. Es musste also bei dem vorigen Versuch Kohlensäure als Bleicarbonat in der Verbrennungsröhre zurückgeblieben sein und daher der zu niedrig gefundene Kohlenstoffgehalt.

Um mir zunächst über diesen Punkt noch nähere Aufklärung zu verschaffen, habe ich die folgenden Versuche angestellt.

Die dabei angewandte Verbrennungsröhre unterschied sich bezüglich ihrer Einrichtung nur wenig von der in Fig. 8 auf Taf. II. dargestellten. Sie enthielt jedoch in dem Raume zwischen e und a_3 nur 5 Grm. Bleihyperoxyd, welches mit Asbest gemischt, die Röhre über ihren ganzen Querschnitt ausfüllte. Zwischen e und a_2 befanden sich neben dem Platinasbest noch 20 Grm. Silberdraht in derselben Weise in der Röhre vertheilt, wie in der zur Analyse chlorhaltiger Substanzen dienenden Verbrennungsröhre. Der Theil e a_3 war wie oben mit dreifachem Drahtnetz umwickelt und lag in einem oben offenen eisernen Kästchen, welches an den Verbrennungsofen angeschraubt werden konnte. (Fig. 9 auf Taf. II.) Auf dem Boden desselben lagen 3 bis 4 Stückchen Drahtnetz von der gleichen Grösse wie der Boden, darüber die Verbrennungsröhre und die letztere wurde nun noch durch 3 ebensolche Drahtnetze bedeckt. Diese Vorrichtung gestattete durch eine untergestellte vollbrennende Flamme die Röhre an der Stelle, wo sich das Hyperoxyd befand, auf eine gleichförmige Temperatur von 150 bis 180° C. zu bringen. Bei dieser Temperatur wurde das Bleihyperoxyd noch nicht zersetzt, dagegen das während der Verbrennung daselbst condensirte Wasser verflüchtigt..

Nachdem ich die Röhre zuvor im starken Luftstrome während einer Stunde erhitzt hatte, wobei auch der Brenner C Fig. 12 Taf. II. angezündet worden war, liess ich im Luftstrome erkalten und führte zunächst auf ganz analoge Weise wie oben eine Verbrennung von Dinitrobenzol aus. Der Brenner C wurde erst dann angesteckt als die eigentliche Verbrennung zu Ende war.

0,2125 Grm. Dinitrobenzol lieferten 0,2912 Grm. Kohlensäure und 0,0440 Grm. Wasser.

Hieraus folgt in Procenten:

	gefunden	berechnet aus der Formel $C_6 H_4 (NO_2)_2$
Kohlenstoff	37,37	42,86
Wasserstoff	2,30	2,38.

Die Verbrennung hatte $1^3/_4$ Stunde gedauert und war ganz regelmässig, ohne dass Verpuffungen stattgefunden hätten, vor sich gegangen. Für die vollständig erzielte Zersetzung der Substanz zeugte ausserdem die Genauigkeit der Wasserstoffbestimmung. Der zu niedrig gefundene Kohlenstoffgehalt des Dinitrobenzols war also nur dadurch zu erklären, dass das Bleihyperoxyd noch Oxyd enthalten, welch' letzteres während der Verbrennung Kohlensäure absorbirt hatte und dass das entstandene Bleicarbonat durch die am Schlusse des Versuchs vorgenommene Erhitzung des Luftbades nicht zersetzt worden war.

Offenbar wurde diese Fehlerquelle am gründlichsten eliminirt, wenn man vor Anwendung des Bleihyperoxyds alles darin noch enthaltene Oxyd in Carbonat überführte und deshalb erhitzte ich nun die Verbrennungsröhre, welche zu dem vorigen Versuch gedient hatte, in derselben Weise wie beim Austrocknen im Luftstrom, während einer Stunde in einem starken Strom von trockenem Kohlensäuregas. Um sämmtliche freie Kohlensäure wieder vollständig aus der Röhre zu vertreiben, leitete ich hierauf während einer halben Stunde einen sehr raschen trockenen Luftstrom durch die Röhre und liess in demselben erkalten.

Nun verbrannte ich in dieser Röhre wieder Dinitrobenzol ganz in derselben Weise wie im vorigen Versuche und erhielt folgendes Resultat: 0,2183 G. Dinitrobenzol lief. 0,3403 G. Kohlensäure u. 0,0452 G. Wasser.

Hieraus folgte die procentische Zusammensetzung dieser Substanz:

	gefunden	berechnet aus der Formel $C_6 H_4 (NO_2)_2$
Kohlenstoff	42,51	42,86
Wasserstoff	2,30	2,38
Stickstoff	—	16,67
Sauerstoff	—	38,09
		100,00.

Meine oben ausgesprochene Vermuthung fand sich also bestätigt. Gleichzeitig führten die beiden letzten Versuche zu der Aufstellung einer ebenso einfach ausführbaren als genaue Resultate liefernden Methode der Analyse der stickstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen.

Bei der Anwendung des Bleihyperoxyds darf man nicht ausser Acht lassen, dass dasselbe eine ziemlich hygroskopische Substanz ist, welche

einmal absorbirtes Wasser nur sehr schwer wieder entweichen lässt. Hierauf sollte ich gelegentlich der Anstellung der folgenden Versuche aufmerksam werden.

Nachdem die zu den vorigen Verbrennungen verwandte Röhre wohlverstopft während 9 Tagen unbenutzt geblieben, wurde dieselbe wie oben während 20 Minuten im Luftstrome erhitzt und erkalten lassen. Dann wurde darin eine Verbrennung des Allylsenföls vorgenommen.

0,2181 Grm. Allylsenföl lieferten 0,3892 Grm. Kohlensäure und 0,1065 Grm. Wasser. Hieraus folgt für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Senföls in hundert Theilen:

	gefunden	berechnet aus der Formel C_3H_5CNS
Kohlenstoff	48,67	48,49
Wasserstoff	5,42	5,05.

Am folgenden Tage wurde in derselben Röhre, nachdem sie wieder während 20 Minuten im Luftstrom erhitzt worden war, eine Verbrennung von Dinitrotrichlortoluol ausgeführt.

0,2907 Grm. Dinitrotrichlortoluol lieferten 0,3188 Grm. Kohlensäure und 0,0423 Grm. Wasser. Hieraus folgte der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt dieser Substanz in Procenten:

	gefunden	berechnet aus der Formel $C_6(NO_2)_2Cl_3 . CH_3$
Kohlenstoff	29,91	29,43
Wasserstoff	1,65	1,02.

Dieses Resultat liess vermuthen, dass das Bleihyperoxyd nicht mehr genügend frische Oberfläche darbot, um die Stickstofftetroxyddämpfe vollständig zu absorbiren. Ein Theil der letzteren war offenbar in die Absorptionsapparate übergegangen, daher der zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt und zum Theil wenigstens der ebenfalls bedeutend zu hohe Wasserstoffgehalt.

Ich richtete deshalb, nachdem das Silber zuvor im Wasserstoffstrome reducirt worden war, eine neue Verbrennungsröhre, welche sich von der vorigen nur dadurch unterschied, dass sie statt 5 Grm. etwa 8 Grm. Bleihyperoxyd enthielt und dass sich bei e ein mit dünnem Platinblech umwickelter Asbestpfropfen (s. Fig. 10 Taf. II) befand, welcher verhindern sollte, dass bei dem Einfüllen der Platinmischung in die Verbrennungsröhre der Hyperoxyd-Asbest zu sehr zusammengepresst wurde. Dieser Stopfen hatte eine solche Lage, dass der Hyperoxyd-Asbest in lockerem Zustande die Verbrennungsröhre über ihren ganzen Querschnitt ausfüllte. Das Bleihyperoxyd wurde nun wie oben angegeben mit Kohlensäure gesättigt,

worauf ich die zurückgebliebene Kohlensäure durch längeres Erhitzen der Röhre und schliessliches Erkaltenlassen im Luftstrom wieder durch atmosphärische Luft ersetzte. Nachdem die Verbrennungsröhre wohlverstopft über Nacht aufbewahrt worden, wurde in derselben eine Verbrennung von Dinitrotrichlortoluol vorgenommen, ohne indessen die Röhre vorher nochmals im trockenen Luftstrom erhitzt zu haben.

0,2273 Grm. Dinitrotrichlortoluol lieferten 0,2446 Grm. Kohlensäure und 0,0398 Grm. Wasser. Berechnete man hieraus den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Substanz in hundert Theilen, so folgte:

	gefunden	berechnet aus der Formel $C_6 (NO_2)_2 Cl_3 . CH_3$
Kohlenstoff	29,35	29,43
Wasserstoff	1,94	1,02.

Das Bleihyperoxyd musste also während kaum 16 Stunden fast 0,0200 Grm. Wasser angezogen haben, denn nur dadurch lässt sich erklären, dass der Wasserstoffgehalt so bedeutend zu hoch gefunden wurde.

Am folgenden Tage verbrannte ich in derselben Röhre, nachdem dieselbe während $^1/_2$ Stunde im trockenen Luftstrom erhitzt worden war, nochmals Dinitrotrichlortoluol:

0,2127 G. Dinitrotrichlortoluol lief. 0,2291 G. Kohlens. u. 0,0197 G. Wasser.

Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Substanz ergiebt sich also in Procenten:

	gefunden	berechnet aus der Formel $C_6 Cl_3 (NO_2)_2 . CH_3$
Kohlenstoff	29,37	29,42
Wasserstoff	1,03	1,02

und hier kommen die aus den Resultaten der Analyse abgeleiteten Zahlen, den aus der Formel der Substanz berechneten äusserst nahe.

Aus den Ergebnissen der letzten Versuche ging hervor, dass es nicht genügte eine frisch hergerichtete oder eine längere Zeit unbenutzt gebliebene Verbrennungsröhre vor dem Gebrauch während 15 bis 20 Minuten im trockenen Luftstrom zu erhitzen, da hierbei das darin enthaltene Bleihyperoxyd die einmal angezogene Feuchtigkeit lange nicht vollständig wieder frei werden liess, sondern noch in der zweiten darin vorgenommenen Verbrennung durch allmähliche Wasserabgabe auf den schliesslich gefundenen Wasserstoffgehalt der organischen Substanz bedeutenden Einfluss übte. War die Röhre dagegen einmal gründlich ausgetrocknet, so brauchte dieselbe wenn sie kurze Zeit darauf benutzt werden sollte, nur eine halbe Stunde lang in einem raschen trockenen Luftstrome

auf die oben beschriebene Weise erhitzt zu werden, um bei Anstellung der Analyse zu Resultaten zu führen, welche einen hohen Grad von Genauigkeit erreichten. Das während der Verbrennung von dem, durch die strahlende Wärme des Ofens nur wenig erwärmten Bleihyperoxyd absorbirte Wasser wird von demselben schliesslich bei Erhitzung des Luftbads wieder vollständig in Freiheit gesetzt.

Praktisches Verfahren bei der Verbrennung der Kohlenstoffverbindungen, welche Elemente der Stickstoffgruppe enthalten.

Die Analyse der Amine der Kohlenwasserstoffe, sowie die vieler anderer Amidoverbindungen wird man nach dem unter Ia oder Ib beschriebenen Verfahren mit Erfolg ausführen können. Alle anderen stickstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen, bei welchen die erwähnte Methode zu unbrauchbaren Resultaten führt, müssen folgendermaassen analysirt werden.

Man bedient sich dabei einer Verbrennungsröhre von etwa 60 Cm. Länge, (Fig. 10 Taf. II.) in welche zunächst mit Hülfe eines langen Glasstabs der mit Platinblech umwickelte Asbestpfropf a_3 an seine richtige Stelle gebracht wird. Dann füllt man einige Stückchen reinen Asbest nach und presst dieselben mit dem Glasstabe etwas zusammen. Man schüttet hierauf körniges Bleihyperoxyd in die Röhre so lange bis dasselbe eine Schicht von etwa 5 Cm. ausmacht. Hierzu bedarf man gewöhnlich 18 bis 20 Grm. dieser Substanz.

Das Bleihyperoxyd wird in zweckentsprechendem Zustande erhalten, wenn man Mennige mehrmals mit Salpetersäure auskocht, den Niederschlag wiederholt mit heissem Wasser durch Decantation auswäscht, ihn hierauf in eine Porzellanschale bringt und auf dem Wasserbade eintrocknet. Die kuchenförmige Masse wird in einem kleinen Porzellanmörser in kleine Stückchen zerschlagen. Mit Hülfe eines Drahtnetzes, dessen Maschen etwa 2^{mm} Seite haben, entfernt man hiervon das gleichzeitig erhaltene feine Pulver und die kleineren Partikelchen und schliesslich durch ein Drahtnetz mit weiteren Maschen die groberen Stücke. Was durch letzteres Sieb hindurchfällt stellt eine grobkörnige Masse dar und wird zur Beschickung der Verbrennungsröhre verwandt.

Die Verbrennungsröhre wird von den an der inneren Wandung in dem oberen Theil derselben haften gebliebenen Bleihyperoxydstäubchen dadurch gereinigt, dass man ein Stückchen Filtrirpapier an einer Schnur

befestigt, mit dem Glasstabe bis fast zu der Bleihyperoxydschicht hinunterführt und nun wieder herauszieht. Wird diese Operation unter jedesmaliger Erneuerung des Papiers mehrere Male wiederholt, so erhält man die innere Wandung der Röhre zwischen a_0 und B vollständig rein und blank. Nun giebt man wieder etwas reinen Asbest nach und bringt den mit a_0 bezeichneten Asbestpfropf, der mit Platinblech umwickelt ist, an die richtige Stelle. Der Raum zwischen a_0 und a_2 wird von Platin-Asbest, der etwa 8 Grm. Platinschwarz enthält, in der üblichen Weise ausgefüllt. Die Röhre ist von aussen zwischen C und a_3 mit 3fachem Messingdrahtnetz umwickelt, der übrige Theil der Röhre (Fig. 18) liegt nur in einer Rinne von doppeltem Drahtnetz. Alles Uebrige ist aus der Fig. 10 auf Taf. II. (s. auch Fig. 11 u. 12 auf Taf. II.) klar. Ich habe hier den neuen Verbrennungsofen dargestellt, da derselbe von nun an den ursprünglichen vollständig verdrängt hat. Die Construction des keinen Luftbads, sowie die Art seiner Befestigung erhellt aus Fig. 11 u. 12 auf Taf. II.

Eine Verbrennungsröhre von der beschriebenen Einrichtung wird man jedenfalls zehn- bis zwölfmal hintereinander benutzen können, ohne dabei Gefahr zu laufen, dass während der Verbrennung ein Theil der Stickstofftetroxyddämpfe unabsorbirt am ausgezogenen Ende der Röhre austrete, da, wie oben erwähnt, die Erfahrung ergeben hatte, dass 5 Grm. Hyperoxyd bei 4 auf einander folgenden Verbrennungen seinen Zweck vollständig erfüllte. Die Leistungsfähigkeit der in Fig. 16 dargestellten Verbrennungsröhre direct durch das Experiment zu ermitteln, werde ich späterhin Gelegenheit nehmen.

Mancher Chemiker wird es vorziehen die zur Analyse der Nitrokörper dienende Verbrennungsröhre bei A nicht zu einer Spitze auszuziehen, sondern sie auch hier mit Hülfe eines Kautschukstopfens, in welchen das Zuleitungsrohr des Chlorcalciumapparats eingepasst wird, zu verschliessen. Hierdurch wird man in den Stand gesetzt sein das Bleihyperoxyd jeder Zeit zu erneuern, ohne die Verbrennungsröhre zerbrechen zu müssen. Gegen diese veränderte Einrichtung lässt sich jedoch Vieles einwenden; zunächst ist das Anpassen des Chlorcalciumrohrs und das luftichte Verschliessen der Röhre bei A eine unbequeme Arbeit. Das Bleihyperoxyd wird hierbei leicht Feuchtigkeit anziehen und der hygroskopische Kautschukstopfen, welcher sich vor und während der Verbrennung unter ganz verschiedenen Bedingungen befindet, wird in der Wärme von seiner Feuchtigkeit abgeben, was die Genauigkeit der Wasserstoffbestimmungen beeinträchtigen muss. Bei der von mir befolgten Verbindungsweise des

Chlorcalciumrohrs mit der Verbrennungsröhre kommen die trockenen Gase kaum mit einer Kautschukfläche in Berührung, da die Mündungen des Chlorcalciumrohrs und der Verbrennungsröhre sich direct aneinander anschliessen. Ich behalte deshalb diese Verbindungsweise selbst bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen bei und ziehe es vor, im Interesse der Genauigkeit der zu erzielenden Resultate, die Verbrennungsröhre nach 10- bis 12maligem Gebrauche mit einer neuen zu vertauschen.

Eine frisch hergerichtete Verbrennungsröhre muss vor der Benutzung gut ausgetrocknet und das darin befindliche Bleihyperoxyd, welches wie oben nachgewiesen stets noch kleine Mengen Bleioxyd enthält, mit Kohlensäure gesättigt werden. Man bringt deshalb die Verbrennungsröhre im Ofen in die richtige Lage (s. Fig. 12 Taf. II.), zündet sämmtliche Brenner an, einschliesslich des unter dem kleinen Luftbade stehenden, und leitet nun während $^3/_4$ Stunde einen starken Kohlensäurestrom durch die Röhre. In derselben Weise wird hierauf im starken Luftstrome erhitzt und in demselben erkalten lassen. Die Verbrennungsröhre ist nun im geeigneten Zustande um eine Verbrennung darin vorzunehmen. Vor dem jedesmaligen Gebrauche, selbst wenn die Röhre wohlverstopft nur kurze Zeit unbenutzt gelegen, muss man immer wieder im starken Luftstrome während einer halben Stunde erhitzen. Die strenge Beobachtung dieser Vorsichtsmaassregel ist unbedingt erforderlich, wenn genaue Wasserstoffbestimmungen erzielt werden sollen.

Das Verfahren während der Verbrennung ist kaum verschieden von dem unter II für die halogenhaltigen Substanzen angegebenen. Der Brenner b, sowie der einzelne Brenner C unter dem kleinen Luftbade, wird erst am Ende der eigentlichen Verbrennung angezündet, während man gleichzeitig den Sauerstoff in den Apparaten wieder durch Luft ersetzt. Es wird dadurch der Theil der Verbrennungsröhre, wo sich das Bleihyperoxyd befindet, auf eine Temperatur von 180 bis 200° C. gebracht. Das Bleihyperoxyd gibt unter diesen Umständen das während der Verbrennung condensirte Wasser vollständig wieder ab, dasselbe erscheint an der ausgezogenen Spitze der Verbrennungsröhre und wird von dem trockenen Luftstrom allmählich nach dem Chlorcalciumrohr geschafft.

Bei derselben Temperatur erleidet das in dem Bleihyperoxyd enthaltene Bleinitrat und Carbonat keine Veränderung. Im Uebrigen ist das Verfahren ganz dasselbe wie das bei der Analyse der halogenhaltigen Körper befolgte.

Es bedarf wohl kaum des besonderen experimentellen Beweises, dass

Substanzen, welche andere Elemente der Stickstoffgruppe so z. B. Phosphor, Arsen oder Antimon enthalten, in gleicher Weise nach dem soeben beschriebenen Verfahren analysirt werden können.

IV. Analyse der Kohlenstoffverbindungen, welche Elemente der Schwefelgruppe enthalten.

Praktisches Verfahren.

Die Substanzen, welche Elemente der Schwefelgruppe enthalten, setzen bei der Verbrennung diese Elemente als Dioxyde in Freiheit, welch' letztere in Berührung mit Platin im Sauerstoffstrom, wenn nicht vollständig, so doch theilweise in Trioxyd übergeführt werden. Bei der Verbrennungsanalyse dieser Körper bedient man sich deshalb wie bei der Analyse der stickstoffhaltigen Substanzen mit Erfolg einer Verbrennungsröhre, deren Einrichtung aus Fig. 10 auf Taf. II ersichtlich ist, und verfährt genau so wie dort angegeben. Zur Bestätigung könnten hier die Resultate einer Verbrennung des Allylsenföls angeführt werden; da diese Substanz jedoch zu den unter V zu besprechenden zählt, so mag der Hinweis hierauf genügen.

V. Analyse der Kohlenstoffverbindungen, welche Elemente verschiedener Gruppen enthalten.

1) Praktisches Verfahren bei der Analyse der Substanzen, welche gleichzeitig Elemente der Stickstoffgruppe und Schwefelgruppe enthalten. Diese Körper lassen sich offenbar in derselben Weise analysiren wie die Nitrokörper. Man bedient sich dabei der in Fig. 11 auf Taf. II erläuterten Verbrennungsröhre. Als Beispiel möge eine Analyse des Allylsenföls dienen:

0,2084 Grm. Allylsenföl lieferten 0,3679 Grm. Kohlensäure und 0,0918 Grm. Wasser.

Hieraus folgt für die procentische Zusammensetzung dieser Substanz:

	gefunden	berechnet aus der Formel $C_3 H_5 CN S$
Kohlenstoff	48,15	48,49
Wasserstoff	4,89	5,05
Stickstoff	—	14,14
Schwefel	—	32,32
		100,00.

2) Praktisches Verfahren bei der Analyse der Substanzen, welche gleichzeitig Halogene und Elemente der Stickstoffgruppe enthalten. Hierbei bedient man sich derselben Verbrennungsröhre wie bei der Analyse der Nitrokörper (Fig. 10), nur enthält dieselbe zwischen a_0 und a_3 neben Platin-Asbest, gerade so wie die gelegentlich der Verbrennung der halogenhaltigen Substanzen beschriebene Röhre s. S. 46, etwa 30 Grm. Silberdraht. Dem Pfropf a_2 wird man in diesem Falle eine solche Form geben, dass er nur ganz lose in der Verbrennungsröhre liegt oder an demselben einen langen Platindraht befestigen, welcher das Herausziehen des Pfropfs ermöglicht. Bietet dann das Silber durch das auf demselben entstandene Haloid keine hinreichend grosse metallische Oberfläche mehr um die ganze Menge des bei der Verbrennung halogenhaltiger Substanzen frei werdenden Chlors, Broms oder Jods an sich zu reissen, so nimmt man den Pfropf a_2 und dann die Mischung mit dem Silber aus der Verbrennungsröhre heraus, bringt sie in eine andere Röhre und reducirt nun das Silber durch Ausglühen im Wasserstoffstrom, wobei man in derselben Weise verfährt wie unter II. S. 46 angegeben ist. Schliesslich wird das Silber mit dem Platinasbest und der Pfropf a_2 wieder in die Verbrennungsröhre gebracht, worauf dieselbe, nach dem gründlichen Austrocknen ihres Inhalts, sich wieder in dem geeigneten Zustand befindet um zu weiteren Analysen einer gleichzeitig Halogene und Elemente der Stickstoffgruppe enthaltenden Substanz zu dienen.

Bei der Verbrennung des Dinitrotrichlortoluols fanden häufig Verpuffungen im Innern der Röhre statt. Trotzdem ergab die Analyse Resultate, welche an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig liessen.

0,2127 Grm. Dinitrotrichlortoluol lieferten 0,2291 Grm. Kohlensäure und 0,0197 Grm. Wasser.

Hieraus folgte für die procentische Zusammensetzung dieser Substanz:

	gefunden	berechnet aus der Formel $C_6 (NO_2)_2 Cl_3 . CH_3$
Kohlenstoff	29,37	29,42
Wasserstoff	1,03	1,02
Chlor	—	37,31
Stickstoff	—	9,82
Sauerstoff	—	22,43
		100,00.

3) Praktisches Verfahren bei der Analyse der Substanzen, welche gleichzeitig Halogene und Elemente

der Schwefelgruppe enthalten. Es ist dasselbe wie das unter V. 2) beschriebene.

4) Praktisches Verfahren bei der Analyse der Substanzen, welche gleichzeitig Elemente der drei verschiedenen Gruppen enthalten. Die Verbrennung dieser Körper, von denen nur sehr wenige existiren, geschieht in derselben Weise wie unter V. 2) beschrieben.

Vorzüge des neuen Verfahrens vor dem allgemein gebräuchlichen.

«In der Natur des menschlichen Geistes liegt an und für sich das Streben nach Vervollkommung; daher die Bemühungen, das Vorhandene zu verbessern und neue Wege zu finden ein vorgesetztes Ziel zu erreichen. Man begeht hier meistens einen ganz allgemeinen Fehler, nämlich man versäumt, die Brauchbarkeit der bekannten Mittel auf die Probe zu stellen oder sich damit bekannt zu machen; man weicht von vorn herein von dem gewöhnlichen Wege ab und wenn die Bemühungen mit Erfolg gekrönt sind, so übersieht die Befriedigung des Erfindungsgeistes die Umwege und die Schwierigkeiten, welche zu überwinden waren und denen man auf dem gebahnten Wege nicht begegnet wäre.» *)

Eingedenk dieses so treffenden Ausspruchs unseres grossen Chemikers und weil ich selbst in gewisser Beziehung dagegen gesündigt hatte, glaubte ich durch directe vergleichende Versuche die Vorzüge meines Verfahrens vor dem allgemein gebräuchlichen nachweisen zu müssen. Da mir aber wie gesagt die nöthige Geschicklichkeit und Erfahrung beim Arbeiten nach der üblichen Methode abging, um durch ungenaue Resultate die Mängel der letzteren erkennen zu lassen, so habe ich vorgezogen die Güte befreundeter Fachgenossen, welche in diesen Arbeiten ganz vorzugsweise bewandert waren, in Anspruch zu nehmen. Wenn dann ein und dieselbe Substanz nach beiden Verfahren analysirt und die erhaltenen Resultate, sowie die sonstigen Umstände mit einander verglichen wurden, so mussten die etwaigen Vorzüge des neuen Verfahrens in überzeugendster Weise hervortreten.

In der Erreichung dieses Ziels wurde ich wesentlich gefördert durch die Freundlichkeit der Herren Dr. Schulz und Dr. Beck, welche

---

*) Anl. zur Anal. organ. Körper von J. Liebig S. 6, (Braunschweig 1837).

mir nicht allein ihre Substanzen zur Verfügung stellten, sondern auch die gelegentlich der Ausarbeitung ihrer Inaugural-Dissertationen bei der Analyse dieser Körper erhaltenen quantitativen Resultate. Mit ihrer Einwilligung werden die letzteren hier mitgetheilt und ergreife ich mit Freuden die Gelegenheit, den beiden Herren an dieser Stelle nochmals meinen verbindlichsten Dank für ihr freundliches Entgegenkommen auszusprechen.

Herr Dr. Schulz hatte die von ihm zuerst dargestellte γ Dichlorbenzoësäure *) nach dem Verfahren mit Kupferoxyd analysirt und dabei folgende Resultate erhalten:

0,2846 Grm. γ Dichlorbenzoësäure lieferten 0,4638 Grm. Kohlensäure und 0,0590 Grm. Wasser, während eine Analyse desselben Körpers nach meinem Verfahren folgendes ergab:

0,3060 Grm. γ Dichlorbenzoësäure lieferten 0,4989 Grm. Kohlensäure und 0,0658 Grm. Wasser.

Herr Dr. Schulz hatte zur Ausführung seiner Analyse volle 3 Stunden gebraucht, ich zu der meinigen $2^1/_2$ Stunde.

Aus den erhaltenen Daten findet man die Zusammensetzung der γ Dichlorbenzoësäure in Procenten.

	Nach der Methode mit Kupferoxyd	mit Platin	berechnet aus der Formel $C_6 H_3 Cl_2 . COOH$
Kohlenstoff	44,43	44,46	44,00
Wasserstoff	2,34	2,39	2,10
Sauerstoff	—	—	16,76
Chlor	—	—	37,14
			100,00.

Die Uebereinstimmung der so nach verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate spricht für beide Methoden. Es ist hier nur noch hinzuzufügen, dass die Verbrennung der γ Dichlorbenzoësäure eine der ersten war, welche ich überhaupt mit chlorhaltigen Substanzen angestellt hatte, und dass deshalb einerseits die Genauigkeit der Resultate zu wünschen übrig liess, während die Ausführung der Verbrennung andererseits eine verhältnissmässig lange Zeit in Anspruch nahm.

Die Analyse des gleichfalls von ihm zuerst erhaltenen Dinitrotrichlortoluols **) hatte Herrn Dr. Schulz zu den folgenden Resultaten geführt.

*) s. dessen Inaugural-Dissertation Tübingen 1877 S. 17 bis 22, auch Liebig's Annalen **187**, 271.

) s. dessen Inaugural-Dissertation Tübingen 1877 S. 29, auch Liebig's Annalen **187, 280.

Zunächst erzielt man eine bedeutende Ersparniss an Glasröhren. Die Verbrennungsröhre ist einmal von vorn herein viel kürzer und kann, da sie kaum erhitzt wird, sehr lange gute Dienste thun. So habe ich in einer und derselben Verbrennungsröhre, bevor dieselbe von selbst zerbrach, selten weniger als acht Verbrennungen ausgeführt, einmal sogar deren achtzehn. Es mag manchem Chemiker gelingen im Glaser'schen Ofen eine und dieselbe Verbrennungsröhre noch öfter mit Erfolg zu benutzen, allein dies wird immer ein Ausnahmsfall sein, denn schon nach Beendigung der ersten Analyse ist die innere Structur der Röhre in dem Maasse in eine krystallinische übergegangen, wie ich sie bei meinen Röhren selbst nach längerer Benutzung nie wahrgenommen habe.

Auch der Gebrauch des theueren Gasofens wird vermieden, die beiden Kasten aus Eisenblech oder der in Fig. 1 Taf. II dargestellte Ofen erfordern zu ihrer Anschaffung kaum den Aufwand des dritten Theils der Kosten des Glaser'schen Ofens und ihre Anwendung ist mit einer beträchtlichen Gasersparniss verbunden.

Viele Chemiker werden sich an den Gebrauch des Platins, als einer sehr theuren Substanz, stossen und mehrfach wurde mir in der That der Einwand gemacht es wäre zu kostspielig, wenn jeder, der sich mit Elementaranalyse beschäftigen wolle, fast zwanzig Grm. Platin aufwenden müsse. Hierbei vergisst man jedoch, dass alle weiteren Kosten wegfallen, sobald diese Anschaffung einmal gemacht ist. Alle organischen Substanzen lassen sich nach dem neuen Verfahren analysiren wenn man sich zweier verschiedener Verbrennungsröhren bedient. Die eine derselben, welche die unter V. 2) (S. 63) beschriebene Einrichtung haben wird, ermöglicht die Analyse sämmtlicher Kohlenstoffverbindungen, nebenbei wird man sich zweckmässiger Weise eine solche Röhre halten, welche die unter II für die Analyse der halogenhaltigen Substanzen angegebene Einrichtung hat. Die letztere gestattet dann die quantitative Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts aller der organischen Substanzen, welche höchstens Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Halogene enthalten, auf die einfachste und genaueste Weise auszuführen. Der Platin-Asbest braucht nie erneuert zu werden und wenn er auch mit der Zeit eine hellere Farbe annimmt, so bleibt seine Oberflächenwirkung dennoch immer energisch genug, um unter passenden Umständen eine vollständige Oxydation der zu analysirenden Kohlenstoffverbindungen zu vermitteln.

Durch Vorstehendes glaube ich den Nachweis geliefert zu haben,

dass mein Verfahren der Elementaranalyse nicht allein von den wenigen den allgemein gebräuchlichen Methoden noch anhaftenden Mangelhaftigkeiten vollständig frei ist, sondern auch sonst noch mancherlei Vorzüge darbietet. Ich hege deshalb die feste Hoffnung, dass das neue Verfahren der Elementaranalyse bald allgemeine Anwendung finden werde, wenn ihm auch das anfängliche Schicksal alles Neuen auf dem Gebiete des analytischen Theils unserer Wissenschaft kaum erspart bleiben dürfte.

Ergänzungsversuche und Schlussbetrachtungen.

Auf die Thatsache, dass eine kleine Menge einer jeden Kohlenstoffverbindung in Berührung mit metallischem Platin und Sauerstoff bei mässig hoher Temperatur vollständig verbrannt werden konnte, sodass der darin enthaltene Kohlenstoff seiner ganzen Menge nach zu Kohlensäure, der Wasserstoff seiner ganzen Menge nach zu Wasser oxydirt wurde, hatte ich dem Vorhergehenden zu Folge eine ebenso einfach ausführbare, als genaue Resultate liefernde Methode der quantitativen Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts der organischen Substanzen gegründet.

Es blieb nun nur noch übrig einige passende Versuche anzustellen, welche einerseits die Wichtigkeit der dem metallischen Platin hierbei zukommenden Rolle scharf hervortreten liessen und andererseits geeignet waren, den Vorgang während der Verbrennung bis zu einem gewissen Grade aufzuklären.

Zu diesem Zwecke verbrannte ich zunächst abgewogene Quantitäten einer und derselben Substanz einmal in einer leeren, einmal in einer mit reinem Asbest und einmal in einer mit Platin-Asbest beschickten Verbrennungsröhre im Sauerstoffstrom unter sonst gleichen Umständen, während ich im Uebrigen genau so verfuhr, wie bei der Anstellung der wirklichen Elementaranalyse dieser Substanz und die Gewichtszunahme der Absorptionsapparate, als von Wasser und Kohlensäure herrührend, in Rechnung zog. Wurde hieraus der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der verbrannten Substanz in hundert Theilen ermittelt, so mussten die Abweichungen der aus den Resultaten der beiden ersten Versuche abgeleiteten Zahlen von den richtigen umsomehr die Nothwendigkeit der Anwesenheit des Platins beweisen, wenn die verbrannte Substanz eine solche, deren vollständige Oxydation verhältnissmässig leicht zu bewirken war. Demgemäss musste sich als Versuchsmaterial in sehr zweckent-

sprechender Weise der chemisch reine Zucker eignen, was auch durch die Erfahrung bestätigt werden sollte.

Versuch I. Die Verbrennungsröhre (Fig. 13 auf Taf. II) war am einen Ende ausgezogen, a_3 bezeichnet einen mit chemisch reinem Silberblech umwickelten Asbestpfropf. Bei b befand sich das Schiffchen mit dem Zucker. Sonst war die Röhre leer. Das Verfahren während der Verbrennung war dasselbe wie das unter Ia beschriebene, nur wurde die Verbrennung der Substanz etwas langsamer und vorsichtiger vorgenommen, so dass Verpuffungen in der Röhre vermieden wurden.

0,2016 Grm. Zucker lieferten 0,2766 Grm. Kohlensäure und 0,1121 Grm. Wasser.

Versuch II. Derselbe unterschied sich von dem vorhergehenden nur dadurch, dass dieselbe Verbrennungsröhre zwischen a_3 und b (Fig. 13 Taf. II.) mit einer 15 Cm. langen Schicht von reinem Asbest beschickt worden war.

0,2647 Grm. Zucker lieferten hierbei 0,3779 Grm. Kohlensäure und 0,1485 Grm. Wasser.

Versuch III. Die Verbrennungsröhre war dieselbe wie die in den beiden vorigen Versuchen angewandte. Der Raum zwischen a_3 und b war jedoch mit Platin-Asbest beschickt, welcher 8 Grm. Platinschwarz enthielt. Das Verfahren während der Verbrennnng war genau dasselbe wie unter Ia beschrieben.

0,2543 Grm. Zucker lieferten 0,3897 Grm. Kohlensäure und 0,1506 Grm. Wasser.

Bei den beiden ersten Versuchen hatte die Flüssigkeit in den Kalikugeln eine röthliche Färbung angenommen, was nur von unzersetzt übergegangenen Destillationsproducten herrühren konnte. Bei Versuch III wurde diese Erscheinung nicht wahrgenommen. Letzterer nahm zu seiner Ausführung nur eine Stunde und zwanzig Minuten in Anspruch, während die beiden ersten je $1^3/_4$ Stunde dauerten.

Aus den erhaltenen Daten berechnet sich die Zusammensetzung des Zuckers in 100 Theilen wie folgt:

	gefunden			berechnet aus der Formel
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff . .	37,33	38,94	42,19	42,1
Wasserstoff . .	6,17	6,23	6,54	6,43
Sauerstoff . .	56,50	54,83	51,27	51,47
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die aus Versuch I. und II. für den Kohlenstoffgehalt abgeleiteten Zahlen entsprachen also in keiner Weise der Richtigkeit und zwar die ersteren noch weniger als die letzteren. Es scheint also auch dem Asbest allein eine gewisse Thätigkeit, entweder durch Contact zuzukommen oder einfach dadurch, dass er eine gründlichere Mischung der Destillationsproducte mit dem Sauerstoffgase bewirkt.

Da nun Zucker ein sehr sauerstoffreicher Körper ist, der bei der trockenen Destillation fast glatt in Wasser und Kohle zerfällt, welch' letztere im Sauerstoffgas leicht zu Kohlensäure verbrennt, so steht mit Sicherheit zu erwarten, dass die nach dem in Versuch I. und II. angegebenen Verfahren zu erhaltenden Resultate sich noch ungünstiger gestalten für Substanzen, welche mehr Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, insbesondere für Kohlenwasserstoffe. Es folgt also allgemein, dass organische Substanzen unter den in Versuch I. und II. obwaltenden Umständen im freien Sauerstoffgas ohne Anwendung von Platin, nicht vollständig verbrannt werden können, während man das letztere erreicht, wenn die Destillationsproducte zusammen mit dem überschüssigen Sauerstoff über erhitzten Platin-Asbest geleitet werden. Dieser also, oder vielmehr der darin verdichtete Sauerstoff muss die Ursache sein für die vollständige Oxydation der im freien Sauerstoff unter denselben Umständen der Zersetzung entgehenden Producte.

Es war schliesslich von dem grössten Interesse, die Menge dieses verdichteten Sauerstoffs in einer bestimmten Röhre zu ermitteln, um dadurch eine möglichst exacte Vorstellung bezüglich der Wirksamkeit des Platin-Asbests einer solchen Verbrennungsröhre zu erhalten.

Zu diesem Zwecke trocknete ich, um unter möglichst gleichen Bedingungen zu arbeiten, zunächst die unter Versuch II. beschriebene, nur mit Asbest beschickte Röhre während einer halben Stunde im Luftstrome aus und liess in demselben erkalten. Hierauf leitete ich längere Zeit einen regelmässigen, trockenen Wasserstoffstrom durch die Röhre und hängte dann ein gewogenes Chlorcalciumrohr an. Der Asbest wurde nun während einer halben Stunde stark erhitzt und dann im Wasserstoffstrom erkalten lassen. Schliesslich ersetzte ich den Wasserstoff im Apparat wieder durch atmosphärische Luft und bestimmte die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs. Dieselbe betrug nur 0,0007 Grm.

Anders verhielt es sich indessen, als ich die gelegentlich des Versuchs III. erwähnte Verbrennungsröhre auf dieselbe Weise wie im vorhergehenden Experiment mit Wasserstoffgas behandelte. Es erschien nun im Chlorcalciumrohr Wasser, enstanden durch Vereinigung des in dem Platin verdichtet gewesenen Sauerstoffs mit einem Theil des darüberstreichenden Wasserstoffs. Sobald diese Wasserbildung aufgehört hatte, löschte ich die Flammen unter der Verbrennungsröhre aus und liess im Wasserstoffstrom vollständig erkalten. Schliesslich wurde der Wasserstoff in der Verbrennungsröhre und im Chlorcalciumapparat wieder in der üblichen Weise durch atmosphärische Luft ersetzt und die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs ermittelt. Dieselbe betrug 0,0758 Grm. Wurde diese, als von Wasser herrührend, in Rechnung gezogen, so konnte man daraus durch Multiplication mit $^8/_9$ die Menge des durch das Platin verdichtet gewesenen Sauerstoffs finden, welche sich demzufolge zu 0,0654 Grm. ergab. 0,0654 Grm. Sauerstoff nehmen bei 0^0 und 760^{mm} Barometerstand einen Raum von 45,7 CC. ein. Wurde nun noch mit Hülfe der Zahl für das spec. Gewicht des Platins das Volumen von 8 Grm. Platin und das Verhältniss dieses Volums zu dem Volum des von demselben verdichtet gehaltenen Sauerstoffs berechnet, so folgte, dass die in der Röhre befindlichen 8 Grm. Platinschwarz mehr als ihr 100faches Volum Sauerstoffgas absorbirt hatten.

Hieran knüpfen sich die folgenden Betrachtungen.

Bezeichne a die Menge des von dem erhitzten Platin verdichteten Sauerstoffs, ferner b die während einer bestimmten Zeit t aus dem Gasometer strömende Sauerstoffmenge, abzüglich derjenigen, welche von den unter denselben Umständen schon durch Sauerstoffgas allein oxydirbaren Producten verbraucht wird. Sei endlich c die Sauerstoffmenge, welche gerade genügen würde, um die während derselben Zeit t durch den erhitzten Platin-Asbest streichenden, unter denselben Umständen durch freien Sauerstoff nicht oxydirbaren, organischen Producte vollständig in Kohlensäure und Wasser überzuführen, so wird jedenfalls ein Theil der letzteren der vollständigen Verbrennung entgehen, wenn

$$a + b < c,$$

denn dann ist die Menge des von dem Platin verdichteten, plus der Menge des zur Regeneration des letzteren herbeigeführten, und nur in Folge dessen wieder wirksamen Sauerstoffs, kleiner als die zur vollständigen Oxydation der Destillationsproducte erforderliche.

Da nun b eine Veränderliche, so sollte man glauben, dass wenn b so gross gewählt wird, dass

$$a + b > c$$

dass dann immer vollständige Verbrennung stattfinden müsse, selbst wenn a klein im Vergleich zu c. Die Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms (d. h. b) darf jedoch nicht beliebig gross genommen werden, weil dann ein beträchtlicher Theil der Destillationsproducte mechanisch übergerissen wird, ohne mit dem Sauerstoffüberträger genügend lange in inniger Berührung gewesen zu sein. Man beobachtet in solchem Falle allerdings oft sehr energische Verbrennungserscheinungen, der Platin-Asbest geräth zeitweise in heftiges Glühen und am ausgezogenen Ende der Verbrennungsröhre treten nur organische Destillationsproducte, Wasserdämpfe und Kohlensäure aus, wobei alles übergehende Gas von der Kalilauge in den Liebig'schen Kugeln absorbirt wird.

Ist hingegen b von mässiger Grösse und besteht die Relation

$$a + b > c \geqq a + b - c \text{ und gleichzeitig } a + b - c \geqq a$$

d. h.

$$a + b > c \geqq \frac{a + b}{2} \text{ und } c \leqq b$$

so kann immerhin vollständige Oxydation stattfinden und um so eher, je mehr sich c dem Werthe $\frac{a + b}{2}$ nähert. Es wird in diesem Falle die ganze Menge des von dem Platin-Asbest verdichteten Sauerstoffs, sowie ein Theil des nachströmenden, welcher sich zunächst mit sauerstofffreiem Platin-Asbest vereinigt, zur Verbrennung der Destillationsproducte verbraucht, während der Rest $a + b - c$ des nachströmenden Sauerstoffs einen Theil des durch die Verbrennung entsauerstofften Platin-Asbests wieder regenerirt. Man beobachtet dann die interessante Erscheinung, dass an der einen Seite der Verbrennungsröhre nur Sauerstoffgas einströmt, während an der andern Seite nur Wasserdämpfe und Kohlensäure austreten, welche letztere in dem Kaliapparat vollständig absorbirt wird. Dies fand z. B. zeitweise statt bei der Ausführung der oben erwähnten Analysen des Naphtalins. Es traten dann während mehrerer Secunden manchmal 20 Gasblasen in die Liebig'schen Kugeln ein, während nur eine dieselben verliess, ohne dass dadurch die Genauigkeit der erhaltenen quantitativen Resultate beeinträchtigt wurde.

Ist endlich $c < a + b - c$ und $a + b - c > a$

d. h.

$$c < \frac{a + b}{2} \text{ und } b > c,$$

so wird die Verbrennung in regelmässiger Weise vor sich gehen, der Platin-Asbest wird hierbei entweder seinen sämmtlichen Sauerstoff oder einen Theil desselben zur Oxydation der organischen Producte abgeben und sich durch einen Theil des Restes $a + b - c$ wieder sättigen, während die schliesslich überschüssige Sauerstoffmenge $b - c$ an dem ausgezogenen Ende der Verbrennungsröhre, gemischt mit Wasserdämpfen und Kohlensäure, wieder austritt. Ist c von beträchtlicher Grösse, so muss a d. h. die in dem Platin-Asbest verdichtete Sauerstoffmenge gleichfalls gross sein, da b in enge Grenzen eingeschlossen ist Dies ist jedoch nur der Fall, wenn der Platin-Asbest eine grosse Menge Platinschwarz enthält. Man wird dann einige Decigramme einer organischen Substanz im mässigen Sauerstoffstrom verhältnissmässig rasch abdestilliren können, ohne Gefahr zu laufen, dass ein Theil der Destillationsproducte der vollständigen Oxydation entgehe. Andererseits wird dies aber mit dem Aufwand beträchtlicher Kosten verknüpft sein und man wird entweder genöthigt sein, eine sehr lange Verbrennungsröhre anzuwenden, oder die metallische Oberfläche kommt nicht in dem Maasse zur Geltung, wie sie der Menge des in dem Platin-Asbest enthaltenen Platinschwarzes entspricht. Die Verbrennungserscheinungen werden zudem sehr heftiger Natur sein, was beim Arbeiten immer störend ist.

Ist dagegen a verhältnissmässig klein, so hat man dafür Sorge zu tragen, dass c jederzeit der obigen Ungleichung Genüge leistet, d. h. dass c ebenfalls klein ist. Man wird also die Erhitzung der Substanz und die Verflüchtigung der Destillationsproducte sehr allmählich vornehmen müssen, um vollständige Oxydation der letzteren zu erzielen und auf die Erfüllung dieser Bedingung gründet sich das im Vorstehenden beschriebene Verfahren der quantitativen Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts der organischen Substanzen.

Während der Ausführung der Verbrennungsanalyse ist es immer ein charakteristischer Zustand der Verbrennungsröhre, dass sie an zwei Stellen erhitzt wird, während der zwischenliegende Theil seine Temperatur nur durch die ihm von ersteren Stellen zukommende Wärme erhöhen kann. Die Wirkung der strahlenden Wärme wird zum grossen Theil noch vernichtet durch die schirmähnlichen Wände s_2 s_3 des Verbrennungsofens (s. Fig. 1 u. 2 Taf. II), so dass der Raum zwischen a_2 und c durch Regulirung der Flamme E Fig. 14 Taf. II, je nach der Flüchtigkeit der zu verbrennenden Substanz oder der bei der Erhitzung der letzteren auftretenden Zersetzungsproducte auf eine verhältnissmässig niedere Durch-

schnittstemperatur gebracht werden kann. Bei der Erhitzung von leicht flüchtigen Substanzen wird dann der grössere Theil der flüchtigen Producte bei a_2 durch Berührung mit dem kalten Platin-Asbest wieder verdichtet und von dem letzteren aufgesogen, während höher flüchtige Körper zunächst mit ihren schwerer flüchtigen Destillationsproducten zwischen a_1 und a_2 an der oberen Wandung im Innern der Verbrennungsröhre erscheinen werden. Hierbei sind Verpuffungen im Innern der Verbrennungsröhre oft kaum zu vermeiden, insbesondere, wenn die zu analysirende Substanz ein Nitrokörper ist. Man löscht in diesem Falle für kurze Zeit die Flamme E entweder aus, oder schiebt den Brenner in dem Schlitten in der entgegengesetzten Richtung des Pfeils zurück und wartet das Aufhören dieser Erscheinungen ab. Nun stellt man zunächst den Brenner E für einige Minuten wieder an einen Ort, wo er erfahrungsmässig keine Verpuffungen verursacht. Durch das fortgesetzte Erhitzen werden die zwischen a_1 und a_2 an der inneren oberen Wandung der Verbrennungsröhre condensirten Producte entweder unzersetzt verflüchtigt und verdichten sich zum grossen Theil in dem Platin-Asbest in der Nähe von a_2, wodurch sie sich mit diesem innig mengen, oder es findet gleichzeitig Zersetzung statt unter Abscheidung von Kohle. Man nimmt auf letztere keine besondere Rücksicht, sondern regulirt die Stellung des Brenners E nun immer so, dass man ihn von 5 zu 5 Minuten um einen Centimeter in der Richtung des Pfeils vorwärts rückt bis die aus der Röhre austretenden Gase merkbare Mengen von Kohlensäure enthalten, was leicht an dem Verhältniss der in die Liebig'schen Kugeln ein- und austretenden Gasblasen zu erkennen ist. Dann bleibt die Stellung des Brenners E so lange dieselbe bis die Kohlensäureentwickelung aufgehört hat und nun schiebt man ihn wieder um einen Cm. weiter u. s. f. Schliesslich ist nur noch die zwischen a_1 und a_2 etwa abgeschiedene Kohle zu oxydiren.

Solch' schablonenhaftes Arbeiten führt immer zu befriedigenden quantitativen Resultaten, die Verbrennung geht in regelmässiger Weise vor sich und die durch Vermittelung des Platins in jedem Zeittheilchen oxydirte Menge organischer Substanz ist so gering, dass die dabei freiwerdende Wärmemenge nicht hinreicht, um das Platin zum Glühen zu erhitzen, wir haben also in diesem Falle eine dunkle Verbrennung.

Fig. 1

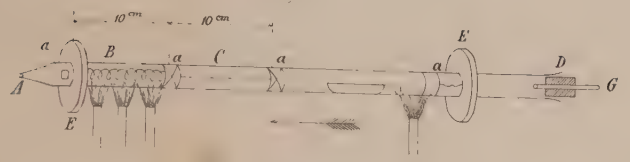


Fig. 2.

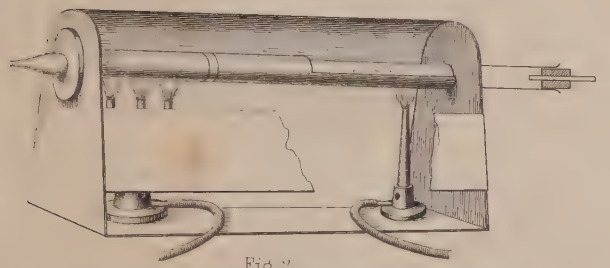


Fig. 3.

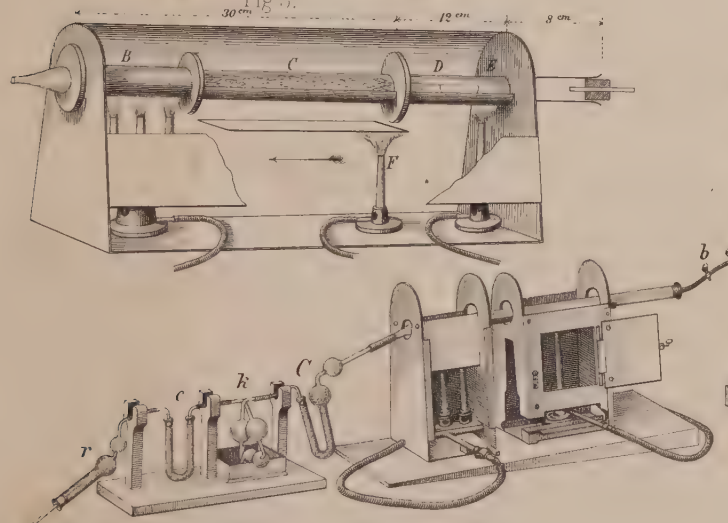


Fig. 4

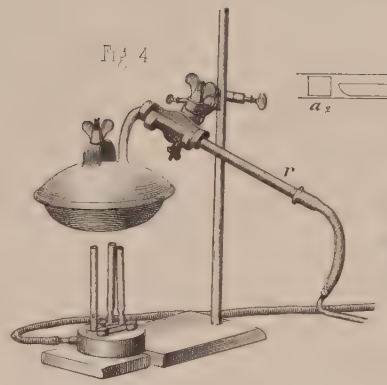


Fig. 5

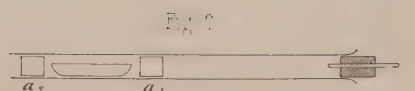


Fig. 6.

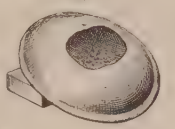


Fig. 7

Fig. 8

Fig. 9

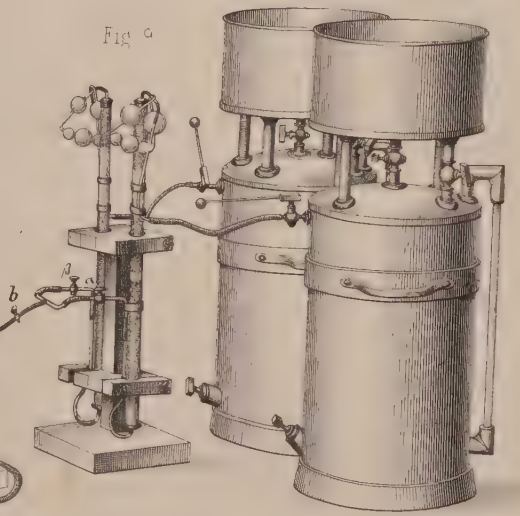


Fig. 10

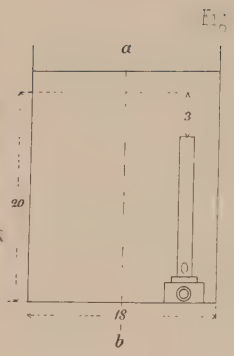


Fig. 11

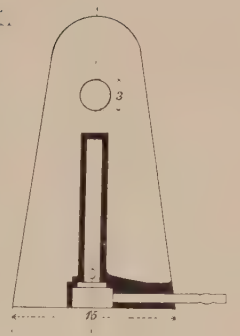


Fig. 12

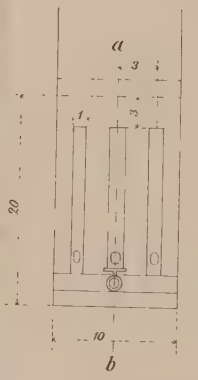


Fig. 13

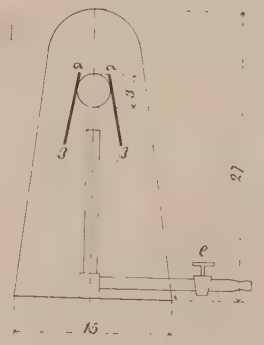
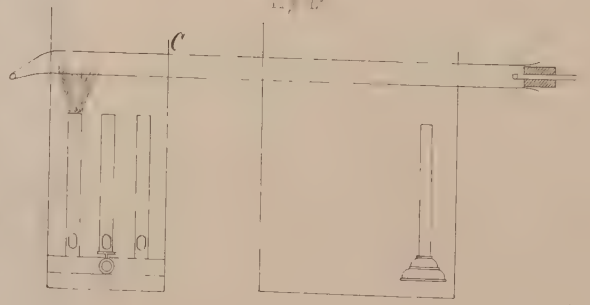


Fig. 14



Lith. Anst. v. F. Wirtz, Darmstadt.

C. W. Kreidel's Verlag, Wiesbaden.

Fig. 1.

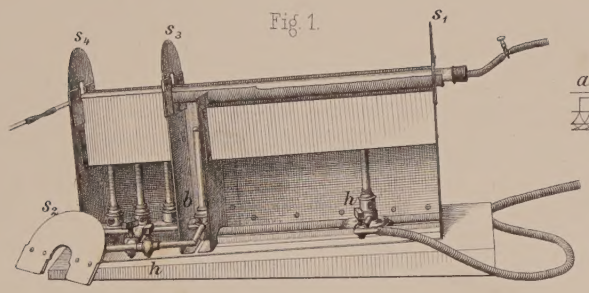


Fig. 2.

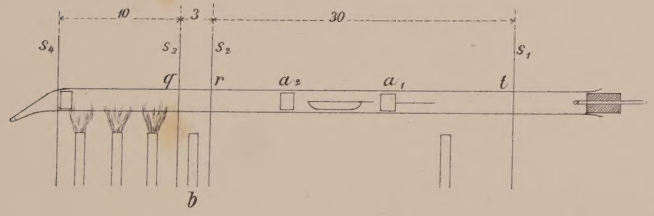


Fig. 3.

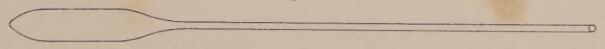


Fig. 4.

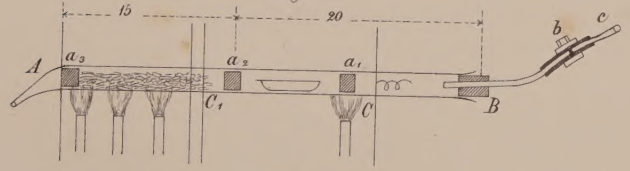


Fig. 5.

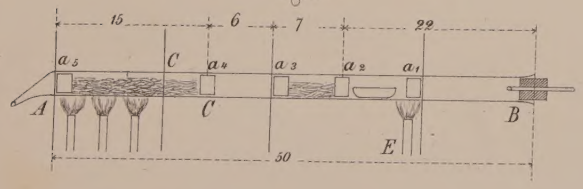


Fig. 6.

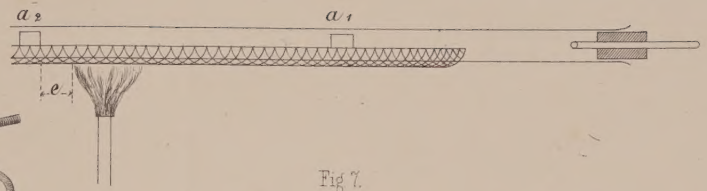


Fig. 7.

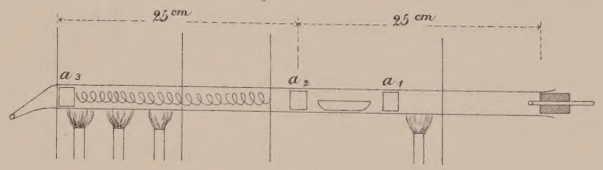


Fig. 8.

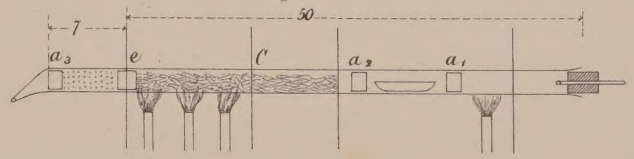


Fig. 9.

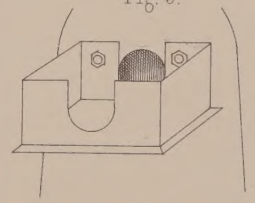


Fig. 10.

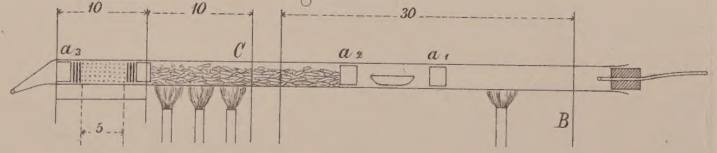


Fig. 11.

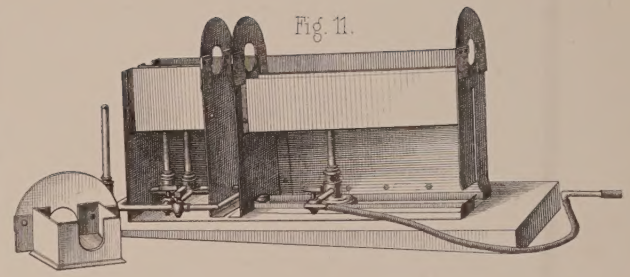


Fig. 12.

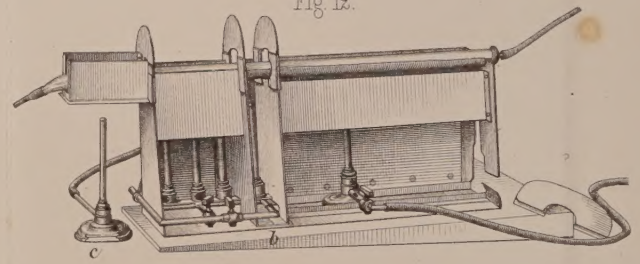


Fig. 13.

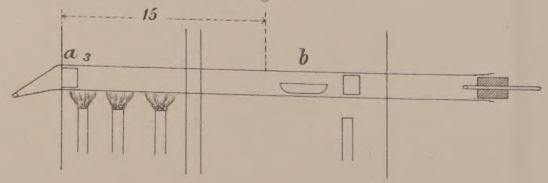
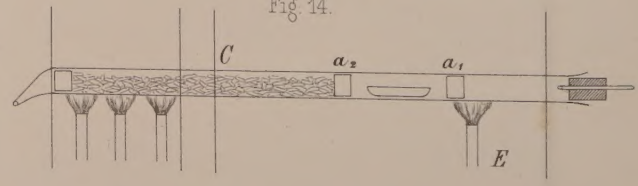


Fig. 14.



Lith. Anst. v. F. Wirtz, Darmstadt.

C. W. Kreidel's Verlag, Wiesbaden.